2001-015769/02 A14 D22 F07 (A26 A96) **BADI 1999.04.20**
BASF AG *WO 200063295-A1
1999.07.08 1999-1031720(+1999DE-1017919) *(2000.10.26)* C08L 101/14, C08J 3/24

Polymer hydrogel mixture, useful for the production of absorption materials, comprises a hydrogel forming polymer having acidic groups and a hydrogel forming polymer having amine and/or imine groups. (Ger)

C2001-004212 N(BR CA JP MX PL US) R(AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE)

Addnl. Data: HAEHNLE H, DYLLICK-BRENZINGER R, SCHROEDER U, HERFERT N, RIEGEL U
2000.04.11 2000WO-EP03220, 1999.07.08 1999DE-1031720

A(8-C1, 10-E21B, 11-C2, 12-S, 12-V3A) D(9-C6) F(4-C1, 4-E4)

NOVELTY

A hydrogel forming polymer mixture (I) contains:
(A) a hydrogel forming polymer having acidic groups; and
(B) a hydrogel forming polymer having amine and /or imine groups such that the ratio of acid groups in (A) to the sum of amine and/or imine groups in (B) is 1:9-9:1.

USE

The hydrogel forming polymer mixture (I) is useful as an absorption material for water and aqueous fluids in hygiene articles and for the absorption of bodily fluids (claimed).

ADVANTAGE

The polymer mixture (I) has good absorption properties and a high mechanical stability.

EXAMPLE

Acrylic acid (350 g) was mixed with polyethyleneglycol diacrylate (3.84 g) (of a polyethylene glycol having a mol. wt. of 400) and sodium peroxydisulfate (0.88 g) in distilled water (1046.16 g). Dissolved oxygen was removed form the solution by sparging with nitrogen for 30 minutes. A 0.3 wt.% ascorbic acid solution (2.92 g) was added and the mixture allowed to react overnight. The resulting polymer gel was dried (vacuum, overnight) and ground to a particle size of 100-850 microns. A 12.3 wt.% polyvinylamine solution (2241 g) was then mixed with a solution of ethylene glycol diglycidyl ether (13.77 g) in distilled water (100 g) and heated at 75 °C for 2 hours. The resulting gel was dried (85 °C, overnight) and ground to a particle size of 100-850 microns. Both powders (10 g) were than mixed to form a composition having a CRC value of 22 g/g, AUL of 28 g/g (0.7 psi), PUP of 56 g/g (0.0014 psi, 4h), PUP of 45 g/g (0.7 psi, 4h), diffusing absorbency under pressure of 36 g/g and SFC of 430 (10^{-7} cm^3/gsec).

WO 200063295-A+

TECHNOLOGY FOCUS

Polymers - Preferred Composition: (A) is cross-linked polyacrylic acid having 0-50 % of the carboxylic acid groups in the form of alkali- and/or ammonium salts. (B) is cross-linked and is a polyethylene imine, an ethylene imine grafted polyamidoamine and/or ethyleneimine grafted polyamine. (B) is a cross-linked polyvinylamine, having a degree of hydrolysis of 70-100 and is thermally post-crosslinked. (B) is a copolymer of vinylformamide and mono-ethylenically unsaturated mono- and/or polycarboxylic acids, that is hydrolysed, desalted and thermally crosslinked and is further cross-linked with a cationic polymer or copolymer based on polyvinylamine or polyethyleneimine and/or at least a bifunctional crosslinking agent. (B) is a polyamine, that is modified by reaction with an α,β-unsaturated carboxylic acid, corresponding esters or by a Strecker reaction, followed by thermally cross-linking. The polymer mixture (I) has an SFC index ≥10,000, a PAI index (NaCl) ≥100 or a PAI index (Jayes) ≥150 after a swelling time of 16 h, a diffusing absorbency under pressure ≥30 g/g, a wicking distance ≥5, a wicking capacity of at least 5 g, an Acquisition time 3 of ≤25 s, a Rewet 3 of no greater than 9 g in an Acquisition time/Rewet-Test under pressure, an RAC factor of at least 80 and a DATGLAP of at least 50 g/g. (I) is prepared by mixing polymer gel (A) and polymer powder (B) or polymer powder (A) and polymer gel (B) or by addition of (A) or (B) as a powder to the reaction mixture of the other component. (I) is prepared by self-crosslinking of a polyvinylamine having a degree of hydrolysis of 70-100 by drying a mixture of (A) and (B) at 80-200 °C. (68pp2370DwgNo.0/0)

WO 200063295-A

(C) 2003 Copyright Derwent Information Ltd.

PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 7 :		(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:
C08L 101/14, C08J 3/24	A1	**WO 00/63295**
		(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 26. Oktober 2000 (26.10.00)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/03220

(22) Internationales Anmeldedatum: 11. April 2000 (11.04.00)

(30) Prioritätsdaten:

199 17 919.0	20. April 1999 (20.04.99)	DE
199 31 720.8	8. Juli 1999 (08.07.99)	DE

(81) Bestimmungsstaaten: BR, CA, JP, MX, PL, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht
Mit internationalem Recherchenbericht.
Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten ausser US)*: BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D–67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: HÄHNLE, Hans–Joachim [DE/DE]; Böhläckerstrasse 27, D–67435 Neustadt (DE). DYLLICK–BRENZINGER, Rainer [DE/DE]; Weinheimer Strasse 44, D–69469 Weinheim (DE). SCHRÖDER, Ulrich [DE/DE]; Kalmitstrasse 7, D–67227 Frankenthal (DE). HERFERT, Norbert [DE/DE]; Obergasse 59, D–63674 Altenstadt (DE). RIEGEL, Ulrich [DE/DE]; Steinäckerstrasse 6, D–60386 Frankfurt (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D–67056 Ludwigshafen (DE).

(54) Title: HYDROGEL–FORMING POLYMER MIXTURE

(54) Bezeichnung: HYDROGEL–FORMENDE POLYMERMISCHUNG

(57) Abstract

The invention relates to a hydrogel–forming polymer mixture containing a) a hydrogel–forming polymer I with acid rests and b) a hydrogel–forming polymer II with amino and/or imino rests. The ratio of acid rests to the sum of amino/imino rests is between 1: 9 and 9: 1. The invention also relates to the use of said mixture in absorbent hygiene articles.

(57) Zusammenfassung

Hydrogel–formende Polymermischung enthaltend a) ein hydrogel–formendes Polymer I mit Säureresten und b) ein hydrogel–formendes Polymer II mit Amino– und/oder Iminoresten, wobei das Verhältnis der Säurereste zu der Summe aus Amino/Iminoreste 1 : 9 bis 9 : 1 beträgt, sowie die Verwendung dieser Mischungen in absorbierenden Hygieneartikel.

BNSDOCID: <WO 0063295A1 I >

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

BNSDOCID: <WO 0063295A1 I >

Hydrogel-formende Polymermischung

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft hydrogel-formende Polymermischungen, enthaltend

a) ein hydrogel-formendes Polymer I mit Säureresten und

b) ein hydrogel-formendes Polymer II mit Amino- und/oder Iminoresten,

wobei das Verhältnis der Säurereste zu der Summe aus Amino/Iminoresten 1 : 9 bis 9 : 1 beträgt,

sowie die Verwendung dieser Mischungen in absorbierenden Hygieneartikeln.

Die Entwicklung neuer hydrogel-formender Polymere, sogenannter Superabsorber, mit besseren absorbierenden Eigenschaften ist nach wie vor von großem Interesse, da gerade im Bereich der Wegwerfhygieneartikel wie Windeln oder Inkontinenzeinlagen gute absorbierende Eigenschaften mit hohem Tragekomfort einhergehen. Darüberhinaus ermöglichen bessere Superabsorber den Einsatz geringerer Zellstoffmengen, was die Herstellung dünnerer Hygieneartikel ermöglicht und damit von wirtschaftlicher Bedeutung ist, da es Verpackungs- und Transportkosten verringert.

Superabsorber weisen im Hinblick auf ihre Aufnahmekapazität für deionisiertes Wasser oft zufriedenstellende Ergebnisse auf, die jedoch bei Austausch gegen Körperflüssigkeiten wie Urin nachlassen. Dieser Effekt der quasi "Vergiftung" des Superabsorbers wird allgemein auf den Salzgehalt der Körperflüssigkeiten zurückgeführt.

Zur Minimierung dieses Effektes schlagen die WO 96/15162, WO 96/15163, WO 96/17681 und WO 98/37149 ein superabsorbierendes Material vor, das sich aus einem anionischen und einem kationischen superabsorbierenden Material zusammensetzt, wobei das kationische suberabsorbierende Material Polymereinheiten hat, die quaternäre Aminfunktionen sind und auf Bisallylbisalkylammoniumionen zurückzuführen sind.

Weiterhin sind Mischungen von anionischen und kationischen superabsorbierenden Materialien, wobei letztere quaternäre Aminfunktionen besitzen, also nicht deprotonierbar sind, in den

WO 92/20735, WO 96/15180, DE-A-19640329 und WO 98/24832 beschrieben. Das hierin eingesetzte Polydiallyldimethylammoniumhydroxid muß durch Polymerisierung des entsprechenden Chlorids hergestellt werden und anschließend durch aufwendiges Waschen mit Natriumhydroxidlösung erst in die Hydroxidform überführt werden, ehe es nach der Trocknung mit dem anionischen superabsorbierenden Material vermischt werden kann.

Ferner muß der sogenannte "gel-blocking"-Effekt verhindert werden, der ein verringerter Weitertransport von Flüssigkeit in tiefere Superabsorberschichten ist, so daß die US 5,599,335, US 5,669,894 und US 5,562,646 eine diese Anforderung betreffende Testmethode (Saline Flow Conductivity SFC) und das daraus resultierende Anforderungsprofil beschreiben.

Die EP-A-0210756 lehrt eine absorbierende Mischung aus einem kationen- und einem anionenaustauschenden Material, das in beiden Fällen eine modifizierte Cellulosefaser ist.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, eine neue hydrogelformende Polymermischung zur Verfügung zu stellen, die gute Absorptionseigenschaften, gute Verteilungseigenschaften und hohe mechanische Stabilität aufweist.

Demgemäß wurden die obengenannten Polymermischungen gefunden.

erfindungsgemäß: Basispolymere

Hydrogel-formende Polymere I sind wasserunlösliche Polymere mit freien Säuregruppen. Bevorzugt werden vernetzte Polysäuren, insbesondere Polycarbonsäuren, die teilweise als Salz vorliegen können. Bevorzugt werden Polymere I mit einer Säureguppendichte (mval/g) > 4, insbesondere > 8, vor allem > 12.

Bevorzugt sind Polymere I, die durch vernetzende Polymerisation oder Copolymerisation von Säuregruppen tragenden monoethylenisch ungesättigten Monomeren hergestellt werden. Ferner ist es möglich, die Säuregruppen tragenden monoethylenisch ungesättigten Monomere ohne Vernetzer zu (co)polymerisieren und nachträglich zu vernetzen.

Solche Säuregruppen tragenden Monomere sind beispielsweise monoethylenisch ungesättigte C_3- bis C_{25}-Carbonsäuren oder Anhydride wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, α-Chloracrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Itaconsäure, Citraconsäure, Mesaconsäure, Glutaconsäure, Aconitsäure und Fumarsäure. Weiterhin kommen monoethylenisch ungesättigte Sulfon- oder Phosphonsäuren in Betracht, beispielsweise Vinylsulfonsäure, Allylsulfonsäure, Sulfoethylacrylat, Sulfoethylmethacrylat, Sul-

SYSDOCID: <WO 0063295A1 | >

fopropylacrylat, Sulfopropylmethacrylat, 2-Hydroxy-3-acryloxypropylsulfonsäure, 2-Hydroxy-3-methacryloxypropylsulfonsäure, Vinylphosphonsäure, Allylphosphonsäure, Styrolsulfonsäure und 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure. Die Monomeren können allein oder in Mischung untereinander eingesetzt werden.

Bevorzugt eingesetzte Monomere sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Vinylsulfonsäure, Acrylamidopropansulfonsäure oder Mischungen dieser Säuren, z.B. Mischungen aus Acrylsäure und Methacrylsäure, Mischungen aus Acrylsäure und Acrylamidopropansulfonsäure oder Mischungen aus Acrylsäure und Vinylsulfonsäure.

Zur Optimierung von Eigenschaften kann es sinnvoll sein, zusätzliche monoethylenisch ungesättigte Verbindungen einzusetzen, die keine Säuregruppe tragen, aber mit den säuregruppentragenden Monomeren copolymerisierbar sind. Hierzu gehören beispielsweise die Amide und Nitrile von monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, z.B. Acrylamid, Methacrylamid und N-Vinylformamid, N-Vinylacetamid, N-Methyl-N-vinylacetamid, Acrylnitril und Methacrylnitril. Weitere geeignete Verbindungen sind beispielsweise Vinylester von gesättigten C_1- bis C_4-Carbonsäuren wie Vinylformiat, Vinylacetat oder Vinylpropionat, Alkylvinylether mit mindestens 2 C-Atomen in der Alkylgruppe, wie z.B. Ethylvinylether oder Butylvinylether, Ester von monoethylenisch ungesättigten C_3- bis C_6-Carbonsäuren, z.B. Ester aus einwertigen C_1- bis C_{18}-Alkoholen und Acrylsäure, Methacrylsäure oder Maleinsäure, Halbester von Maleinsäure, z.B. Maleinsäuremonomethylester, N-Vinyllactame wie N-Vinylpyrrolidon oder N-Vinylcaprolactam, Acrylsäure- und Methacrylsäureester von alkoxylierten einwertigen, gesättigten Alkoholen, z.B. von Alkoholen mit 10 bis 25 C-Atomen, die mit 2 bis 200 Mol Ethylenoxid und/oder Propylenoxid pro Mol Alkohol umgesetzt worden sind, sowie Monoacrylsäureester und Monomethacrylsäureester von Polyethylenglykol oder Polypropylenglykol, wobei die Molmassen (M_N) der Polyalkylenglykole beispielsweise bis zu 2000 betragen können. Weiterhin geeignete Monomere sind Styrol und alkylsubstituierte Styrole wie Ethylstyrol oder tert. Butylstyrol.

Diese keine Säuregruppen tragenden Monomeren können auch in Mischung mit anderen Monomeren eingesetzt werden, z.B. Mischungen aus Vinylacetat und 2-Hydroxyethylacrylat in beliebigem Verhältnis. Diese keine Säuregruppen tragenden Monomeren werden der Reaktionsmischung in Mengen zwischen 0 und 80 Gew.-%, vorzugsweise kleiner 50 Gew.-% zugesetzt.

Als Vernetzer können Verbindungen fungieren, die mindestens 2 ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen aufweisen. Beispiele für Verbindungen dieses Typs sind N,N'-Methylen-bisacrylamid, Poly-

BNSDOCID: <WO 0063295A1 I >

ethylenglykoldiacrylate und Polyethylenglykoldimethacrylate, die sich jeweils von Polyethylenglykolen eines Molekulargewichts von 106 bis 8500, vorzugsweise 400 bis 2000, ableiten, Trimethylolpropantriacrylat, Trimethylolpropantrimethacrylat, Ethylenglykoldiacrylat, Propylenglykoldiacrylat, Butandioldiacrylat, Hexandioldiacrylat, Hexandioldimethacrylat, Allylmethacrylat, Diacrylate und Dimethacrylate von Blockcopolymerisaten aus Ethylenoxid und Propylenoxid, zweifach bzw. dreifach mit Acrylsäure oder Methacrylsäure veresterte mehrwertige Alkohole, wie Glycerin oder Pentaerythrit, Triallylamin, Tetraallylethylendiamin, Divinylbenzol, Diallylphthalat, Polyethylenglykoldivinylether von Polyethylenglykolen eines mittleren Molekulargewichts von 126 bis 4000, Trimethylolpropandiallylether, Butandioldivinylether, Pentaerythrittriallylether und/oder Divinylethylenharnstoff. Vorzugsweise setzt man wasserlösliche Vernetzer ein, z.B. N,N'-Methylen-bisacrylamid, Polyethylenglykoldiacrylate und Polyethylenglykol-dimethacrylate, die sich von Additionsprodukten von 2 bis 400 Mol Ethylenoxid an 1 Mol eines Diols oder Polyols ableiten, Vinylether von Additionsprodukten von 2 bis 400 Mol Ethylenoxid an 1 Mol eines Diols oder Polyols, Ethylenglykoldiacrylat, Ethylenglykol-dimethacrylat oder Triacrylate und Trimethacrylate von Additionsprodukten von 6 bis 20 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Glycerin, Pentaerythrittriallylether und/oder Divinylharnstoff.

Als Vernetzer kommen außerdem Verbindungen in Betracht, die mindestens eine polymerisierbare ethylenisch ungesättigte Gruppe und mindestens eine weitere funktionelle Gruppe enthalten. Die funktionelle Gruppe dieser Vernetzer muß in der Lage sein, mit den funktionellen Gruppen, im wesentlichen den Säuregruppen der Monomeren zu reagieren. Geeignete funktionelle Gruppen sind beispielsweise Hydroxyl-, Amino-, Epoxi- und Aziridinogruppen. Verwendung finden können z.B. Hydroxyalkylester der oben genannten monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, z.B. 2-Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxybutylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylmethacrylat und Hydroxybutylmethacrylat, Dialkyldiallylammoniumhalogenide wie Dimethyldiallylammoniumchlorid, Diethyldiallylammoniumchlorid, Allylpiperidiniumbromid, N-Vinylimidazole wie z.B. N-Vinylimidazol, 1-Vinyl-2-methylimidazol und N-Vinylimidazoline wie N-Vinylimidazolin, 1-Vinyl-2-methylimidazolin, 1-Vinyl-2-ethylimidazolin oder 1-Vinyl-2-propylimidazolin, die in Form der freien Basen, in quaternisierter Form oder als Salz bei der Polymerisation eingesetzt werden können. Außerdem eignen sich Dialkylaminoalkylacrylate und Dialkylaminoalkylmethacrylate, Dimethylaminoethylacrylat, Dimethylaminoethylmethacrylat, Diethylaminoethylacrylat und Diethylaminoethylmethacrylat. Die basischen Ester werden

BNSDOCID: <WO 0063295A1 | >

vorzugsweise in quaternisierter Form oder als Salz eingesetzt. Weiterhin kann z.B. auch Glycidyl(meth)acrylat eingesetzt werden. Die Vernetzer sind in der Reaktionsmischung beispielsweise von 0,001 bis 20 und vorzugsweise von 0,01 bis 14 Gew.-% vorhanden.

Die Polymerisation wird wie allgemein üblich durch einen Initiator ausgelöst. Als Initiatoren zur Initiierung der Polymerisation können alle unter den Polymerisationsbedingungen Radikale bildende Initiatoren verwendet werden, die üblicherweise bei der Herstellung von Superabsorbern eingesetzt werden. Auch eine Initiierung der Polymerisation durch Einwirkung von Elektronenstrahlen auf die polymerisierbare, wäßrige Mischung ist möglich. Die Polymerisation kann allerdings auch in Abwesenheit von Initiatoren der obengenannten Art durch Einwirkung energiereicher Strahlung in Gegenwart von Photoinitiatoren ausgelöst werden. Als Polymerisationsinitiatoren können sämtliche unter den Polymerisationsbedingungen in Radikale zerfallende Verbindungen eingesetzt werden, z.B. Peroxide, Hydroperoxide, Wasserstoffperoxid, Persulfate, Azoverbindungen und die sogenannten Redoxkatalysatoren. Bevorzugt ist der Einsatz von wasserlöslichen Initiatoren. In manchen Fällen ist es vorteilhaft, Mischungen verschiedener Polymerisationsinitiatoren zu verwenden, z.B. Mischungen aus Wasserstoffperoxid und Natrium- oder Kaliumperoxodisulfat. Mischungen aus Wasserstoffperoxid und Natriumperoxodisulfat können in jedem beliebigen Verhältnis verwendet werden. Geeignete organische Peroxide sind beispielsweise Acetylacetonperoxid, Methylethylketonperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, Cumolhydroperoxid, tert.-Amylperpivalat, tert.-Butylperpivalat, tert.-Butylperneohexanoat, tert.-Butylperisobutyrat, tert.-Butyl-per-2-ethylhexanoat, tert.-Butylperisononanoat, tert.-Butylpermaleat, tert.-Butylperbenzoat, Di-(2-ethylhexyl)-peroxidicarbonat, Dicyclohexylperoxidicarbonat, Di-(4-tert.-butylcyclohexyl)peroxidicarbonat, Dimyristil-peroxidicarbonat, Diacetylperoxidicarbonat, Allylperester, Cumylperoxineodecanoat, tert.-Butylper-3,5,5-tri-methylhexanoat, Acetylcyclohexyl-sulfonylperoxid, Dilaurylperoxid, Dibenzoylperoxid und tert.-Amylperneodekanoat. Besonders geeignete Polymerisationsinitiatoren sind wasserlösliche Azostarter, z.B. 2,2'-Azo-bis-(2-amidinopropan)dihydrochlorid, 2,2'-Azobis-(N,N'-dimethylen)isobutyramidin-dihydrochlorid, 2-(Carbamoylazo)isobutyronitril, 2,2'-Azobis[2-(2'-imidazolin-2-yl)propan]dihydrochlorid und 4,4'-Azobis-(4-cyanovaleriansäure). Die genannten Polymerisationsinitiatoren werden in üblichen Mengen eingesetzt, z.B. in Mengen von 0,01 bis 5, vorzugsweise 0,1 bis 2,0 Gew.-%, bezogen auf die zu polymerisierenden Monomeren.

BNSDOCID: <WO 0063295A1 I >

Als Initiatoren kommen außerdem Redoxkatalysatoren in Betracht. Die Redoxkatalysatoren enthalten als oxidierende Komponente mindestens eine der oben angegebenen Perverbindungen und als reduzierende Komponente beispielsweise Ascorbinsäure, Glukose, Sorbose, Ammonium- oder Alkalimetall-hydrogensulfit, -sulfit, -thiosulfat, -hyposulfit, -pyrosulfit oder -sulfid, Metallsalze, wie Eisen-II-ionen oder Silberionen oder Natriumhydroxymethylsulfoxylat. Vorzugsweise verwendet man als reduzierende Komponente des Redoxkatalysators Ascorbinsäure oder Natriumsulfit. Bezogen auf die bei der Polymerisation eingesetzte Menge an Monomeren verwendet man beispielsweise $3 \cdot 10^{-6}$ bis 1 Mol-% der reduzierenden Komponente des Redoxkatalysatorsystems und 0,001 bis 5,0 Mol-% der oxidierenden Komponente des Redoxkatalysators.

Wenn man die Polymerisation durch Einwirkung energiereicher Strahlung auslöst, verwendet man üblicherweise als Initiator sogenannte Photoinitiatoren. Hierbei kann es sich beispielsweise um sogenannte α-Spalter, H-abstrahierende Systeme oder auch um Azide handeln. Beispiele für solche Initiatoren sind Benzophenon-Derivate wie Michlers-Keton, Phenanthren-Derivate, Fluoren-Derivate, Anthrachinon-Derivate, Thioxanton-Derivate, Cumarin-Derivate, Benzoinether und deren Derivate, Azoverbindungen wie die oben genannten Radikalbildner, substituierte Hexaarylbisimidazole oder Acylphosphinoxide. Beispiele für Azide sind: 2-(N,N-Dimethylamino)-ethyl-4-azidocinnamat, 2-(N,N-Dimethylamino)-ethyl-4-azidonaphthylketon, 2-(N,N-Dimethylamino)-ethyl-4-azidobenzoat, 5-Azido-1-naphthyl-2'-(N,N-dimethylamino)ethylsulfon, N-(4-Sulfonylazidophenyl)maleinimid, N-Acetyl-4-sulfonylazidoanilin, 4-Sulfonylazidoanilin, 4-Azidoanilin, 4-Azidophenacylbromid, p-Azidobenzoesäure, 2,6-Bis(p-azidobenzyliden)cyclohexanon und 2,6-Bis-(p-azidobenzyliden)-4-methylcyclohexanon. Die Photoinitiatoren werden, falls sie eingesetzt werden, üblicherweise in Mengen von 0,01 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die zu polymerisierenden Monomeren angewendet.

Bei der nachträglichen Vernetzung werden Polysäuren, die durch die Polymerisation der obengenannten monoethylenisch ungesättigten Säuren und gegebenenfalls monoethylenisch ungesättigten Comonomere hergestellt wurden und die ein Molekulargewicht größer 5000, bevorzugt größer 50000 aufweisen, mit Verbindungen umgesetzt, die mindestens zwei gegenüber Säuregruppen reaktive Gruppen aufweisen. Diese Umsetzung kann bei Raumtemperatur oder aber bei erhöhten Temperaturen bis zu 200°C erfolgen.

BNSDOCID: <WO 0063295A1 I >

Die geeigneten funktionellen Gruppen wurden bereits oben genannt, d.h. Hydroxyl-, Amino-, Epoxi-, Isocyanat-, Ester-, Amido- und Aziridinogruppen. Beispiele für solche Vernetzer sind Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Polyethylenglykol, Glycerin, Polyglycerin, Propylenglykol, Polypropylenglykol, Blockcopolymerisate aus Ethylenoxid und Propylenoxid, Sorbitanfettsäureester, ethoxylierte Sorbitanfettsäureester, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, 1,3-Butandiol, 1,4-Butandiol, Polyvinylalkohol, Sorbit, Polyglycidylether wie Ethylenglykoldiglycidylether, Polyethylenglykoldiglycidylether, Glycerindiglycidylether, Glycerinpolyglycidylether, Diglycerinpolyglycidylether, Polyglycerinpolyglycidylether, Sorbitpolyglycidylether, Pentaerythritpolyglycidylether, Propylenglykoldiglycidylether und Polypropylenglykoldiglycidylether, Polyaziridinverbindungen wie 2,2-Bishydroxymethylbutanol-tris[3-(1-aziridinyl)-propionat], 1,6-Hexamethylendiethylenharnstoff, Diphenylmethan-bis-4,4'-N,N'-diethylenharnstoff, Hydroxyepoxyverbindungen wie Glycidol, Halogenepoxyverbindungen wie Epichlorhydrin und α-Methylepifluorhydrin, Polyisocyanate wie 2,4-Toluylendiisocyanat und Hexamethylendiisocyanat, Alkylencarbonate wie 1,3-Dioxolan-2-on und 4-Methyl-1,3-dioxolan-2-on, weiterhin Bisoxazoline und Oxazolidone, ferner polyquaternäre Amine wie Kondensationsprodukte von Dimethylamin mit Epichlorhydrin, Homo- und Copolymere von Diallyldimethylammoniumchlorid sowie Homo- und Copolymerisate von Dimethylaminoethyl(meth)acrylat, die gegebenenfalls mit beispielsweise Methylchlorid quaterniert sind.

Weitere geeignete Vernetzer zur Nachvernetzung sind polyvalente Metallionen, die in der Lage sind, ionische Vernetzungen auszubilden. Beispiele für solche Vernetzer sind Magnesium-, Calcium-, Barium- und Aluminiumionen. Diese Vernetzer werden beispielsweise als Hydroxyde, Carbonate oder Hydrogencarbonate der wäßrigen polymerisierbaren Lösung zugesetzt. Weitere geeignete Vernetzer sind multifunktionelle Basen, die ebenfalls in der Lage sind, ionische Vernetzungen auszubilden, beispielsweise Polyamine oder deren quaternierte Salze. Beispiele für Polyamine sind Ethylendiamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin, Tetraethylenpentamin, Pentaethylenhexamin und Polyethylenimine sowie Polyvinylamine mit Molmassen von jeweils bis zu 4 000 000.

Die Vernetzer werden der Polyacrylsäure bzw. den Polyacrylsäuresalzen in Mengen von 0,5 bis 25 Gew.-% bevorzugt von 1 bis 15 Gew.-%, bezogen auf die Menge der eingesetzten Polysäuren zugesetzt.

Die vernetzten Polysäuren werden in der erfindungsgemäßen Polymermischung vorzugsweise unneutralisiert eingesetzt. Dennoch kann es vorteilhaft sein, die Säurefunktionen teilweise zu neu-

BNSDOCID: <WO 0063295A1 I >

tralisieren. Der Neutralisationsgrad wird im wesentlichen kleiner als 50 %, bevorzugt kleiner als 30 % sein. Als Neutralisationsmittel kommen in Frage:

Alkalimetallbasen oder Ammoniak bzw. Amine. Vorzugsweise wird Natronlauge oder Kalilauge verwendet. Die Neutralisation kann jedoch auch mit Hilfe von Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat, Kaliumcarbonat oder Kaliumhydrogencarbonat oder anderen Carbonaten oder Hydrogencarbonaten oder Ammoniak vorgenommen werden. Darüberhinaus sind prim., sec. und tert. Amine einsetzbar.

Als technische Verfahren zur Herstellung dieser Produkte können alle Verfahren Anwendung finden, die üblicherweise bei der Herstellung von Superabsorbern eingesetzt werden, wie sie z.B. im Kapitel 3 in "Modern Superabsorbent Polymer Technology", F.L. Buchholz und A.T. Graham, Wiley-VCH, 1998 erläutert sind.

Bevorzugt ist die Polymerisation in wäßriger Lösung als sogenannte Gel-Polymerisation. Dabei werden 10 bis 70 gew.-%ige wäßrige Lösungen der Monomere und gegebenenfalls einer geeigneten Propfgrundlage in Gegenwart eines Radikalinitiators unter Ausnutzung des Trommsdorff-Norrish-Effektes polymerisiert.

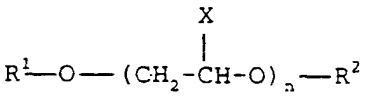
Die Polymerisationsreaktion kann im Temperaturbereich zwischen 0 und 150°C, vorzugsweise zwischen 10 und 100°C, sowohl bei Normaldruck als auch unter erhöhtem oder erniedrigtem Druck durchgeführt werden. Wie üblich kann die Polymerisation auch in einer Schutzgasatmosphäre, vorzugsweise unter Stickstoff, ausgeführt werden.

Durch mehrstündiges Nachheizen der Polymerisatgele im Temperaturbereich 50 bis 130°C, vorzugsweise 70 bis 100°C, können die Qualitätseigenschaften der Polymerisate noch verbessert werden.

Geeignete Polymere I sind ferner Pfropf(co)polymere von einem oder mehreren hydrophilen Monomeren auf einer geeigneten Pfropfgrundlage, vernetzte, Säuregruppen-tragende Cellulose- oder Stärkeether und -ester, vernetzte Carboxymethylcellulose, oder in wäßrigen Flüssigkeiten quellbare Naturprodukte mit Säuregruppen, wie beispielsweise Alginate und Carrageenane.

Geeignete Pfropfgrundlagen können natürlichen oder synthetischen Ursprungs sein. Beispiele sind Stärke, Cellulose oder Cellulosederivate sowie andere Polysaccharide und Oligosaccharide, Polyvinylalkohol, Polyalkylenoxide, insbesondere Polyethylenoxide und

Polypropylenoxide, Polyamine, Polyamide sowie hydrophile Polyester. Geeignete Polyalkylenoxide haben beispielsweise die Formel



worin
R^1 und R^2 unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl oder Acryl,
X Wasserstoff oder Methyl und
n eine ganze Zahl von 1 bis 10000 bedeuten.

R^1 und R^2 bedeuten bevorzugt Wasserstoff, (C_1-C_4)-Alkyl, (C_2-C_6)-Alkenyl oder Phenyl.

Unter Polymer II sind unter Aminorest gemäß den IUPAC-Regeln primäre Aminogruppen zu verstehen und keine Amidogruppen, bei denen der NH_2-Rest mit einem Carbonylrest verbunden ist. Entsprechend sind unter Iminorest gemäß den IUPAC-Regeln sekundäre Aminogruppen (-NH-) zu verstehen und keine Imidogruppen, bei denen der NHR-Rest mit einem Carbonylrest verbunden ist.

Als hydrogel-formende Polymere II sind die folgenden Amino- und/oder Iminoreste tragenden Polymere geeignet, die durch Vernetzung wasserunlöslich gemacht wurden. Bevorzugte Polymere sind Polymere, Copolymere und Pfropfcopolymere des "Vinylamins" oder Ethylenimins, die polymeranalog modifiziert sein können.

a) Sogenannte Polyvinylamine, also Polymere mit der Gruppierung $-CH_2-CH(NH_2)-$ als charakteristischem Baustein, sind über polymeranaloge Reaktionen zugänglich. Als solche polymeranalogen Reaktionen sind dem Fachmann beispielsweise die Hydrolyse von Poly-N-vinylamiden wie Poly-N-vinylformamid, Poly-N-vinylacetamid, von Poly-N-vinylimiden wie Poly-N-vinylsuccinimid und Poly-N-vinylphthalimid und der Hofmannsche Abbau von Polyacrylamid bei Einwirkung von basischem Hypochlorit bekannt.

Bevorzugt werden Polyvinylamine durch Polymerisation von N-Vinylformamid und anschließender polymeranaloger Reaktion gemäß der DE-A-3 128 478 hergestellt. Die Molmasse des unvernetzten Polyvinylamins entspricht einem K-Wert (bestimmt nach H. Fikentscher, 5 gew.-%ige wäßrige NaCl-Lösung bei 25°C enthaltend 1 Gew.-% Polymer) von 30 - 250.

Die N-Vinylformamid-Einheiten der Polymeren lassen sich durch saure, basische oder enzymatische Hydrolyse zu den entsprechenden Vinylamineinheiten enthaltenden Polymeren hydrolysieren. Wenn man z.B. ein Homopolymerisat von N-Vinylformamid vollständig hydrolysiert, erhält man Polyvinylamin. Besonders bevorzugt ist die basische Hydrolyse. Auf diese Weise sind Hydrolysegrade von z.B. 5 - 95 % erhältlich. Besonders bevorzugt sind Produkte mit einem Hydrolysegrad von 70 bis 100 und ganz besonders vollständig hydrolysierte Produkte, d.h. maximal 100 %, üblicherweise 95 %. Der Hydrolysegrad wird beispielsweise durch enzymatische Bestimmung des Formiats oder durch Polyelektrolyttitration der verfügbaren Amin-Funktionen mit Kaliumpolyvinylsulfatlösung bestimmt.

Bevorzugt werden vernetzte Polyvinylamine als Polymere II eingesetzt, die zuvor entsalzt wurden. Entsalzt bedeutet dabei, daß der Salzgehalt an niedermolekularen Salzen (Molekulargewicht < 500) $\leq$ 8 Gew.-%, bezogen auf das Polymer, beträgt. Die Entsalzung wird beispielsweise mittels Dialyse- oder Ultrafiltrationsverfahren mit einer Membran der Ausschlußgrenze 3000 D durchgeführt. Der Grad der Entsalzung läßt sich mit Gelpermeationschromatographie (GPC) überprüfen. Die Entsalzung wird vorteilhaft nach der polymeranalogen Reaktion und vor der Vernetzungsreaktion durchgeführt.

Die entsalzten Polymerlösungen II werden üblicherweise in wäßriger Lösung zur Vernetzung eingesetzt. Der Polymergehalt einer wäßrigen Lösung beträgt in der Regel 2 bis 50 Gew.-%. Darüber hinaus ist es möglich, durch Zusatz von polar aprotischen Lösungsmitteln wie Dimethylsulfoxid oder N-Methylpyrrolidon auch konzentriertere Polymerlösungen zu vernetzen.

Wie oben erwähnt werden Polymere II bevorzugt, die durch Vernetzung von Polyvinylamin mit einem K-Wert von 30 - 250, bevorzugt 50 - 230, insbesondere 70 - 200, erhalten werden. Da bei den hochmolekularen Polyvinylaminen die Vernetzung verlangsamt und eventuell unvollständig abläuft, werden besonders bevorzugt Polyvinylamine vernetzt, die im unvernetzten Zustand einen K-Wert von 70 - 180 haben.

Als weitere hydrogel-formende Polymere II eignen sich Copolymere des „Vinylamins", also Copolymere von beispielsweise Vinylformamid und Comonomeren, die durch die oben beschriebenen polymeranalogen Umsetzungen in formale Copolymere des Vinylamins umgewandelt werden.

BNSDOCID: <WO 0063295A1 I >

Als Comonomere sind prinzipiell alle mit Vinylformamid copolymerisierbaren Monomere geeignet. Beispielhaft seien die folgenden einfach ungesättigten Monomere genannt:

Acrylamid, Methacrylamid, Acrylnitril, Methacrylnitril, Vinylacetat, Vinylpropionat, Styrol, Ethylen, Propylen, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam, N-Vinylimidazol, sulfon- oder phosphonatgruppenhaltige Monomere, Vinylglycol, Acrylamido(methacrylamido)alkylen-trialkylammonium Salz, Diallyl-dialkylammoniumsalze, (C_1-C_4)-Alkylvinylether wie Methylvinylether, Ethylvinylether, Isopropylvinylether, n-Propylvinylether, t-Butylvinylether, N-substituierte Alkyl(Meth)acrylamide substituiert durch eine (C_1-C_4)-Alkylgruppe wie N-Methylacrylamid, N-Isopropylacrylamid und N,N-dimethylacrylamid sowie (C_1-C_{20})-Alkyl(Meth)acrylsäureester wie Methylacrylat, Ethylmethacrylat, Propylacrylat, Butylacrylat, Hydroxiethylacrylat, Hydroxiethylmethacrylat, Hydroxipropylacrylat, Hydroxipropylmethacrylat, Hydroxibutylacrylat, Hydroxibutylmethacrylat, 2-Methylbutylacrylat, 3-Methylbutylacrylat, 3-Pentylacrylat, Neopentylacrylat, 2-Methylpentylacrylat, Hexylacrylat, Cyclohexylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Phenylacrylat, Heptylacrylat, Benzylacrylat, Tolylacrylat, Octylacrylat, 2-Octylacrylat, Nonylacrylat und Octylmethacrylat.

Im einzelnen sollen spezielle Copolymere genannt werden. So beschreibt z.B. die DE-A-3 534 273 Copolymere von N-Vinylformamid mit Vinylacetat, Vinylpropionat, (C_1-C_4)-Alkylvinylether, Methacrylsäure- und Acrylsäure-Ester, Acrylnitril und Acrylamid sowie deren Homologe und Vinylpyrrolidon.

Die Konzentration des N-Vinylformamids kann 10 - 95 Mol % betragen die der Comonomeren 5 - 90 Mol%.

Weiterhin sind Pfropfpolymerisate aus Alkylenoxideinheiten und N-Vinylformamid gemäß der DE-A-1 951 5943, die nach der Hydrolyse vernetzt wurden, als Polymere II geeignet. Solche Pfropfpolymere lassen sich durch radikalische Polymerisation von N-Vinylformamid in Gegenwart von beispielsweise Polyethylenglykolen und anschließender basischer Verseifung herstellen.

Weitere vorteilhafte Pfropfgrundlagen sind Polyvinylacetat und/oder Polyvinylalkohol. Gemäß der DE-A- 19 526 626 kann auf diese Polymere N-Vinylformamid durch radikalische Polymerisation gepfropft werden und das so erhaltene Polymer hydrolysiert, gegebenenfalls entsalzt und anschließend zu Polymeren II vernetzt werden.

Ferner sind Copolymere aus Vinylacetat, Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylamid und Acrylnitril geeignete Propfgrundlagen für N-Vinylformamid. Weiterhin sind gemäß der DE-A-4 127 733 Mono-, Oligo- und Polysaccharide die gegebenenfalls oxidativ, enzymatisch oder hydrolytisch abgebaut wurden vorteilhafte Pfropfgrundlagen für N-Vinylformamid, dessen Gewichtsanteil 20 bis 95 % bezogen auf die Gesamtmenge Monomer + Pfropfgrundlage beträgt. Diese Pfropfpolymere werden anschließend mittels Hydrolyse in die freien Amine überführt, gegebenenfalls entsalzt und schließlich zu Polymeren II vernetzt.

Die Pfropfpolymere werden bevorzugt mit N-Vinylformamid als einzigem Monomer gebildet. Es ist jedoch möglich bis zu 50 Gew.-% des N-Vinylformamid durch obengenannte Comonomere des N-Vinylformamids zu ersetzen.

Weiterhin können die Polyvinylamine, deren Copolymere und Pfropfcopolymere durch weitere polymeranaloge Reaktionen modifiziert sein. Diese Reaktionen sind mannigfaltig und können jedem Lehrbuch der organischen Chemie wie z.B. "Advanced Organic Chemistry" von Jerry March, 3. Auflage, John Willey & Sons 1985, entnommen werden.

Für die vielen mit primären Aminen möglichen Reaktionen sollen hier stellvertretend einige genannt werden. In Gegenwart von Ameisensäure oder Ameisensäureorthoester reagieren vicinale Aminogruppen des Polyvinylamins zu sechsgliedrigen cyclischen Amidinen, wie beispielsweise in der US-A 5 401 808 beschrieben. So kann es durchaus sein, daß ein Teil der Aminogruppen mit vicinalen Formamid-Gruppen zu cyclischen Amidin-Strukturen reagiert hat. Ebenso können gemäß der DE-A 4 328 975 Copolymere aus Acrylnitril, Methacrylnitril oder deren Homologen, sowie Acryl- und Methacrylestern mit N-Vinylformamid in intramolekularen Kondensationsreaktionen während oder nach der Hydrolyse der Formamidgruppen zu den entsprechenden Aminogruppen, mit benachbarten Nitril- oder Carbonsäureester-Gruppen zu den entsprechenden 2-Amino-1-imidazolin oder den entsprechenden γ-Lactamstrukturen reagieren. Der Anteil an polymeranalog umgesetzten Aminogruppen kann bis zu 50 Mol.-% betragen.

Neben diesen intramolekularen, polymeranalogen Reaktionen der Polyvinylamine sind eine Vielzahl weiterer solcher Reaktionen möglich. Dazu gehören die Amidierung, Alkylierung, Sulfonamidbildung, Harnstoffbildung, Thioharnstoffbildung, Carbamat-Bildung, Acylierung mit Säuren, Lactonen, Säureanhydriden und Säurechloriden, Thiocarbamierung, Carboximethylierung, Phosphonomethylierung, Michaeladdition um nur einige zu nennen. So herge-

BNSDOCID: <WO 0063295A1 I >

stellte Polyvinylamin-Derivate sind ebenfalls für die Herstellung von vernetzten Polymeren II geeignet. Bevorzugt werden die polymeranalogen Reaktionen vor der Vernetzung der Polyvinylamine, der Copolymere und der Pfropfcopolymere des "Vinylamins" durchgeführt. Der Anteil der polymeranalog umgesetzten Aminogruppen beträgt bis zu 50 %, vorzugsweise 10 bis 30 Mol.-%, der Aminogruppen des eingesetzten Polymers. Die durch anschließende Vernetzung erhaltenen Polymere werden bevorzugt, insbesondere solche, die vor dem Vernetzungsschritt entsalzt wurden.

b) Weiterhin sind Polyethylenimine, mit Ethylenimin gepfropfte Polyamidoamine oder mit Ethylenimin gepfropfte Polyamine, sowie Umsetzungsprodukte dieser Polymerklassen mit α,ß-ungesättigten Carbonsäuren, deren Ester oder Umsetzungsprodukte mit dem Reaktionsprodukte von Formaldehyd mit HCN oder Formaldehyd mit Alkalicyaniden (Strecker Reaktion) und gegebenenfalls anschließender Hydrolyse zu den entsprechenden Carbonsäuren geeignet.

Eine weitere Klasse von Aminogruppen, vorzugsweise Ethylenimin-Einheiten enthaltenden Polymeren ist aus der WO-A-94/12560 bekannt. Es handelt sich hierbei um wasserlösliche, vernetzte, teilweise amidierte Polyethylenimine, die erhältlich sind durch

- Reaktion von Polyethyleniminen mit einbasischen Carbonsäuren oder ihren Estern, Anhydriden, Säurechloriden oder Säureamiden unter Amidbildung und

- Umsetzung der amidierten Polyethylenimine mit mindestens zwei funktionelle Gruppen enthaltenden Vernetzern.

Die Molmassen der in Betracht kommenden Polyethylenimine können bis zu 5 Mio. betragen und liegen vorzugsweise in dem Bereich von 1000 bis 1 Mio. Die Polyethylenimine werden partiell mit einbasischen Carbonsäuren amidiert, so daß beispielsweise 0,1 bis 90, vorzugsweise 1 bis 50 % der amidierbaren Stickstoffatome in den Polyethyleniminen als Amidgruppe vorliegt. Geeignete, mindestens zwei funktionelle Gruppen enthaltende Vernetzer sind oben genannt. Vorzugsweise werden halogenfreie Vernetzer eingesetzt.

Bei der Reaktion von Aminogruppen enthaltenden Verbindungen mit Vernetzern setzt man beispielsweise auf 1 Gewichtsteil einer Aminogruppen enthaltenden Verbindung 0,1 bis 50, vorzugsweise 1 bis 5 Gewichtsteile mindestens eines Vernetzers ein.

Andere Aminogruppen enthaltende Additionsprodukte, die nach der Vernetzung als Komponente in Superabsorbern eingesetzt werden sind Polyethylenimine sowie quaternisierte Polyethylenimine. Die

BNSDOCID <WO 0063295A1 | >

Polyethylenimine und die quaternisierten Polyethylenimine können gegebenenfalls mit einem mindestens zwei funktionelle Gruppen enthaltenden Vernetzer umgesetzt sein. Die Quaternisierung der Polyethylenimine kann beispielweise mit Alkylhalogeniden wie Methylchlorid, Ethylchlorid, Hexylchlorid, Benzylchlorid oder Laurylchlorid sowie mit beispielsweise Dimethylsulfat vorgenommen werden. Diese Umsetzungsprodukte müssen gegebenenfalls entsalzt werden. Weitere geeignete Aminogruppen enthaltende Polymere sind durch die Strecker-Reaktion modifizierte Polyethylenimine, z.B. die Umsetzungsprodukte von Polyethyleniminen mit Formaldehyd und Natriumcyanid unter Hydrolyse der dabei entstehenden Nitrile zu den entsprechenden Carbonsäuren. Diese Produkte können gegebenenfalls mit einem mindestens zwei funktionelle Gruppen enthaltenden Vernetzer umgesetzt sein oder können mit sich selbst unter Amidbildung und Austritt von Wasser vernetzen.

Außerdem eignen sich alkoxylierte Polyethylenimine, die beispielsweise durch Umsetzung von Polyethylenimin mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid erhältlich sind. Die alkoxylierten Polyethylenimine werden mit einem mindestens zwei funktionelle Gruppen enthaltenden Vernetzer umgesetzt und so wasserunlöslich gemacht. Die alkoxylierten Polyethylenimine enthalten pro NH-Gruppe 0,1 bis 100, vorzugsweise 1 - 3 Alkylenoxid-Einheiten. Die Molmasse der Polyethylenimine kann bis zu zwei Millionen betragen. Vorzugsweise verwendet man für die Alkoxylierung Polyethylenimine mit Molmassen von 1 000 bis 50 000. Weitere geeignete wasserlösliche Aminogruppen enthaltende Polymere sind Umsetzungsprodukte von Polyethyleniminen mit Diketenen, z.B. von Polyethyleniminen einer Molmasse von 1 000 bis 50 000 mit Distearyldiketen, die anschließend vernetzt werden.

Vernetzte Polyethylenimine sind beispielsweise in der EP 0895 521 beschrieben.

Das Polyethylenimin wird auf herkömmliche Weise durch kationische Polymerisation von Ethylenimin in Gegenwart von Polymerisationskatalysatoren wie Säuren, Lewis-Säuren, sauren Metallsalzen oder Alkylierungsreagenzien hergestellt. Polyethylenimine mit einem Molekulargewicht von 1000 bis 5 000 000 (bestimmt durch beispielsweise statische Lichtstreuung) werden bevorzugt zu Polymeren II vernetzt.

Vernetzer für die Herstellung der hydrogel-formenden Polymere II sind bi- oder polyfunktionell, das heißt, sie haben zwei oder mehr aktive Gruppen, die mit den Amino- oder Iminoreste der Polymere reagieren können. Neben den niedermolekularen Vernetzern

können auch Polymere und Copolymere, die bevorzugt wasserlöslich sind, als Vernetzer eingesetzt werden.

Geeignete bi- oder polyfunktionelle Vernetzer sind beispielsweise

(1) Di- und Polyglycidylverbindungen
(2) Di- und Polyhalogenverbindungen
(3) Verbindungen mit zwei oder mehr Isocyanatgruppen, die blokkiert sein können
(4) Polyaziridine
(5) Kohlensäurederivate
(6) Verbindungen mit zwei oder mehreren aktivierten Doppelbindungen, die eine Michael-Addition eingehen können
(7) Di- und Polycarbonsäuren sowie deren Säurederivate
(8) monoethylenisch ungesättigte Carbonsäuren, deren Ester, Amide und Anhydride
(9) Di- und Polyaldehyde und Di- und Polyketone.

Bevorzugte Vernetzer (1) sind beispielsweise die in der US-A-4 144 123 beschriebenen Bischlorhydrinethern von Polyalkylenglykolen. Weiterhin seien Phosphorsäurediglycidylether und Ethylenglykoldiglycidylether genannt.

Weitere Vernetzer sind die Umsetzungsprodukte von mindestens dreiwertigen Alkoholen mit Epichlorhydrin zu Reaktionsprodukten, die mindestens zwei Chlorhydrin-Einheiten aufweisen, z.B. verwendet man als mehrwertige Alkohole Glycerin, ethoxylierte oder propoxylierte Glycerine, Polyglycerine mit 2 bis 15 Glycerin-Einheiten im Molekül sowie gegebenenfalls ethoxylierte und/oder propoxylierte Polyglycerine. Vernetzer dieser Art sind beispielsweise aus der DE-A-2 916 356 bekannt.

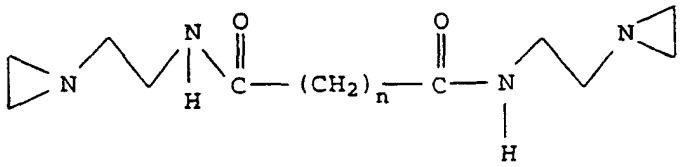
Geeignete Vernetzer (2) sind α,ω- oder vicinale Dichloralkane, beipielsweise 1,2 Dichlorethan, 1,2 Dichlorpropan, 1,3-Dichlorbutan und 1,6-Dichlorhexan.

Ferner sind aus der EP-A-0 025 515 α,ω-Dichlorpolyalkylenglykole die vorzugsweise 1 - 100, insbesondere 1 - 100 Ethylenoxideinheiten haben, als Vernetzer bekannt.

Außerdem eignen sich Vernetzer (3), die blockierte Isocyanat-Gruppen enthalten, z.B. Trimethylhexamethylendiisocyanat blokkiert mit 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-4-on. Solche Vernetzer sind bekannt, vgl. beispielsweise aus DE-A-4 028 285.

Bevorzugt sind ferner Aziridin-Einheiten enthaltende Vernetzer (4) auf Basis von Polyethern oder substituierten Kohlenwasserstoffen, z.B. 1,6-Bis-N-aziridinomethan, vgl. US-A-3 977 923. In diese Vernetzerklasse fallen weiterhin mindestens zwei Aziridinogruppen enthaltende Umsetzungsprodukte von Dicarbonsäureestern mit Ethylenimin sowie Mischungen der genannten Vernetzer.

Als halogenfreie Vernetzer der Gruppe (4) kommen Reaktionsprodukte in Betracht, die durch Umsetzung von Dicarbonsäureestern, die mit einwertigen Alkoholen mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen vollständig verestert sind, mit Ethylenimin hergestellt werden. Geeignete Dicarbonsäureester sind beispielsweise Oxalsäuredimethylester, Oxalsäurediethylester, Bernsteinsäuredimethylester, Bernsteinsäurediethylester, Adipinsäuredimethylester, Adipinsäurediethylester und Glutarsäuredimethylester. So erhält man beispielsweise bei der Umsetzung von Diethyloxalat mit Ethylenimin Bis-[β-(1-Aziridino)ethyl]oxalsäureamid. Die Dicarbonsäureester werden mit Ethylenimin beispielsweise im Molverhältnis von 1 zu mindestens 4 umgesetzt. Reaktive Gruppen dieser Vernetzer sind die endständigen Aziridingruppen. Diese Vernetzer können beispielsweise mit Hilfe der Formel charakterisiert werden:



worin n = 0 bis 22 bedeutet.

Als Vernetzer (5) seien Ethylencarbonat, Propylencarbonat, Harnstoff, Thioharnstoff, Guanidin, Dicyandiamid oder 2-Oxazolidinon und dessen Derivate beispielhaft genannt. Aus dieser Gruppe von Monomeren wird vorzugsweise Propylencarbonat, Harnstoff und Guanidin verwendet.

Vernetzer (6) sind Umsetzungsprodukte von Polyetherdiaminen, Alkylendiaminen, Polyalkylenpolyaminen, Alkylenglykolen, Polyalkylenglykolen oder deren Gemischen mit monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, Estern, Amiden oder Anhydriden monoethylenisch ungesättigter Carbonsäuren, wobei die Umsetzungsprodukte mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen, Carbonsäureamid-, Carboxyl- oder Estergruppen als funktionelle Gruppen aufweisen, sowie Methylenbisacrylamid und Divinylsulfon.

EXSDOCID: <WO 0063295A1 | >

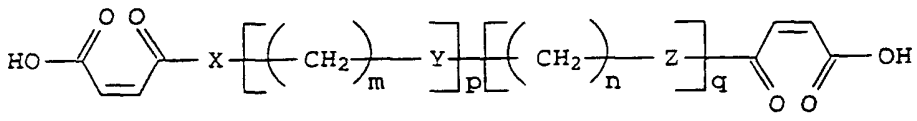
Vernetzer (6) sind beispielsweise Umsetzungsprodukte von Polyetherdiaminen mit bevorzugt 2 bis 50 Alkylenoxideinheiten, Alkylendiaminen wie Ethylendiamin, Propylendiamin, 1,4-Diaminobutan und 1,6-Diaminohexan, Polyalkylenpolyaminen mit Molekulargewichten < 5000 z.B. Diethylentriamin, Triethylentetramin, Dipropylentriamin, Tripropylentetramin, Dihexamethylentriamin und Aminopropylethylendiamin, Alkylenglykolen, Polyalkylenglykolen oder deren Gemischen mit

- monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren,
- Estern monoethylenisch ungesättigter Carbonsäuren,
- Amiden monoethylenisch ungesättigter Carbonsäuren und
- Anhydriden monoethylenisch ungesättigter Carbonsäuren.

Diese Umsetzungsprodukte sowie ihre Herstellung werden in der EP-A-873 371 beschrieben und seien als Vernetzer ausdrücklich erwähnt.

Besonders bevorzugt in Betracht kommende Vernetzer sind die hierin erwähnten Umsetzungsprodukte von Maleinsäureanhydrid mit α,ω-Polyetherdiaminen einer Molmasse von 400 bis 5000, die Umsetzungsprodukte von Polyethyleniminen einer Molmasse von 129 bis 50000 mit Maleinsäureanhydrid sowie die Umsetzungsprodukte von Ethylendiamin oder Triethylentetramin mit Maleinsäureanhydrid im Molverhältnis von 1: mindestens 2.

Als Vernetzer (6) verwendet man vorzugsweise die Verbindungen der Formel



in der X, Y, Z = O, NH

und Y zusätzlich noch CH_2

m, n = 0 - 4

p, q = 0 - 45000

bedeuten,

die durch Umsetzung von Polyetherdiaminen, Ethylendiamin oder Polyalkylenpolyaminen mit Maleinsäureanhydrid erhältlich sind.

Weitere halogenfreie Vernetzer der Gruppe (7) sind mindestens zweibasische gesättigte Carbonsäuren wie Dicarbonsäuren sowie die davon abgeleiteten Salze, Diester und Diamide. Diese Verbindungen können beispielsweise mit Hilfe der Formel

$X-CO-(CH_2)_n-CO-X$

in der X= OH, OR^1, $N(R^2)_2$

R^1= C_1- bis C_{22}-Alkyl,

R^2= H, C_1-C_{22}-Alkyl und

n= 0 bis 22

charakterisiert werden. Außer den Dicarbonsäuren der obengenannten Formel eignen sich beispielsweise monoethylenisch ungesättigte Dicarbonsäuren wie Maleinsäure oder Itaconsäure. Die Ester der in Betracht kommenden Dicarbonsäuren leiten sich vorzugsweise von Alkoholen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ab. Geeignete Dicarbonsäureester sind beispielsweise Oxalsäuredimethylester, Oxalsäurediethylester, Oxalsäurediisopropylester, Bernsteinsäuredimethylester, Bernsteinsäuredieethylester, Bernsteinsäurediisopropylester, Bernsteinsäuredi-n-propylester, Bernsteinsäurediisobutylester, Adipinsäuredimethylester, Adipinsäurediethylester und Adipinsäurediisopropylester oder mindestens 2 Estergruppen enthaltende Michael-Additionsprodukte aus Polyetherdiaminen, Polyalkylenpolyaminen oder Ethylendiamin und Estern der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit jeweils einwertigen 1 bis 4 C-Atome enthaltenden Alkoholen. Geeignete Ester von ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren sind beispielsweise Maleinsäuredimethylester, Maleinsäurediethylester, Maleinsäurediisopropylester, Itaconsäuredimethylester und Itaconsäurediisopropylester. Außerdem kommen substituierte Dicarbonsäuren und ihre Ester wie Weinsäure (D,L-Form und als Racemat) sowie Weinsäureester wie Weinsäuredimethylester und Weinsäurediethylester in Betracht.

Geeignete Dicarbonsäureanhydride sind beispielsweise Maleinsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid und Bernsteinsäureanhydrid. Weiterhin sind als Vernetzer (7) Maleinsäuredimethylester, Maleinsäurediethylester und Maleinsäure beispielsweise geeignet. Die Vernetzung von Aminogruppen enthaltenden Verbindungen mit den vorstehend genannten Vernetzern erfolgt unter Bildung von Amidgruppen

bzw. bei Amiden wie Adipinsäurediamid durch Umamidierung. Maleinsäureester, monoethylenisch ungesättigte Dicarbonsäuren sowie deren Anhydride können sowohl durch Bildung von Carbonsäureamidgruppen als auch durch Addition von NH-Gruppen der zu vernetzenden Komponente (z.B. Polyamidoaminen) nach Art einer Michael-Addition eine Vernetzung bewirken.

Zu den mindestens zweibasischen gesättigten Carbonsäuren der Vernetzerklasse (7) gehören beispielsweise Tri- und Tetracarbonsäuren wie Citronensäure, Propantricarbonsäure, Nitrilotriessigsäure, Ethylendiamintetraessigsäure, Butantetracarbonsäure und Diethylentriaminpentaessigsäure. Als Vernetzer der Gruppe (7) kommen außerdem die von vorstehend genannten Carbonsäuren abgeleiteten Salze, Ester, Amide und Anhydride z.B. Weinsäuredimethylester, Weinsäurediethylester, Adipinsäuredimethylester, Adipinsäurediethylester in Betracht.

Geeignete Vernetzer der Gruppe (7) sind außerdem Polycarbonsäuren, die durch Polymerisieren von monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, Anhydriden, Estern oder Amiden erhältlich sind. Als monethylenisch ungesättigte Carbonsäuren kommen z.B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Fumarsäure, Maleinsäure und/oder Itaconsäure in Betracht. So eignen sich als Vernetzer z.B. Polyacrylsäuren, Copolymerisate aus Acrylsäure und Methacrylsäure oder Copolymerisate aus Acrylsäure und Maleinsäure. Als Comonomere seine Vinylether, Vinylformiat, Vinylacetat und Vinyllactam beispielhaft genannt.

Weitere geeignete Vernetzer (7) werden z.B. durch radikalische Polymerisation von Anhydriden wie Maleinsäureanhydrid in einem inerten Lösemittel wie Toluol, Xylol, Ethylbenzol, Isopropylbenzol oder Lösemittelgemischen hergestellt. Außer den Homopolymerisaten kommen Copolymerisate von Maleinsäureanhydrid in Betracht, z.B. Copolymerisate aus Acrylsäure und Maleinsäureanhydrid oder Copolymerisate aus Maleinsäureanhydrid und einem C_2- bis C_{30}-Olefin.

Bevorzugte Vernetzer (7) sind beispielsweise Copolymerisate aus Maleinsäureanhydrid und Isobuten oder Copolymerisate aus Maleinsäureanhydrid und Diisobuten. Die Anhydridgruppen enthaltenden Copolymerisate können gegebenenfalls durch Umsetzung mit C_1- bis C_{20}-Alkoholen oder Ammoniak oder Aminen modifiziert sein und in dieser Form als Vernetzer eingesetzt werden.

Bevorzugte polymere Vernetzer (7) sind beispielsweise Copolymere aus Acrylamid und Acrylestern, wie beipielsweise Hydroxiethylacrylat oder Methylacrylat wobei das Mol-Verhältnis von Acrylamid

und Acrylester von 90:10 bis zu 10:90 variieren kann. Neben diesen Copolymeren sind auch Terpolymere einsetzbar, wobei beispielsweise Kombinationen aus Acrylamid, Methacrylamid, Acrylestern bzw. Methacrylestern zur Verwendung kommen können.

Die Molmasse M_w der Homo- und Copolymere beträgt z.B. bis zu 10000, vorzugsweise 500 bis 5000. Polymerisate der oben genannten Art werden z.B. beschrieben in EP-A-0 276 464, US-A-3 810 834, GB-A-1 411 063 und US-A-4 818 795. Die mindestens zweibasischen gesättigten Carbonsäuren und die Polycarbonsäuren können auch in Form der Alkali- oder Ammoniumsalze als Vernetzer eingesetzt werden. Bevorzugt verwendet man dabei die Natriumsalze. Die Polycarbonsäuren können partiell, z.B. zu 10 bis 50 mol-% oder auch vollständig neutralisiert sein.

Geeignete halogenfreie Vernetzer der Gruppe (8) sind z.B. monoethylenisch ungesättigte Monocarbonsäuren wie Acrylsäure, Methacrylsäure und Crotonsäure sowie die davon abgeleiteten Amide, Ester und Anhydride. Die Ester können sich von Alkoholen mit 1 - 22, vorzugsweise 1 bis 18 C-Atomen ableiten. Die Amide sind vorzugsweise unsubstituiert, können jedoch einen C_1-C_{22}-Alkylrest als Substituent tragen.

Bevorzugt eingesetzte Vernetzer (8) sind Acrylsäure, Acrylsäuremethylester, Acrylsäureethylester, Acrylamid und Methacrylamid.

Geeignete halogenfreie Vernetzer der Gruppe (9) sind z.B. Dialdehyde oder deren Halb- oder Acetale als Vorstufen, wie beispielsweise Glyoxal, Methylglyoxal, Malondialdehyd, Succindialdehyd, Malein- und Fumarsäuredialdehyd, Weinsäuredialdehyd, Adipindialdehyd, 2-Oxi-adipindialdehyd, Furan-2,5-dipropionaldehyd, 2-Formyl-2,3-dihydropyran, Glutardialdehyd, Pimelinsäurealdehyd sowie aromatische Dialdehyde wie beispielsweise Terephthaldialdehyd, o-Phthaldialdehyd, Pyridin-2,6-dialdehyd oder Phenylglyoxal. Es können aber auch Homo- oder Copolymere des Acroleins des Methacroleins mit Molmassen von 114 bis ca. 10000 verwendet werden. Als Comonomere können prinzipiell alle wasserlöslichen zum Einsatz kommen wie beispielsweise Acrylamid, Vinylacetat und Acrylsäure. Ebenso als Vernetzer geeignet sind Aldehydstärken.

Geeignete halogenfreie Vernetzer der Gruppe (9) sind z.B. Diketone oder die entsprechenden Halb- oder Ketale als Vorstufen wie beispielsweise β-Diketone wie Acetylaceton oder Cycloalkan-1,n-dione wie beispielsweise Cyclopentan-1,3-dion und Cyclohexan-1,4-dion. Es können aber auch Homo- oder Copolymere des Methylvinylketons mit Molmassen von 140 bis ca. 15000 verwendet werden. Als Comonomere können prinzipiell alle wasser-

BNSDOCID: <WO 0063295A1 | >

löslichen Monomere zum Einsatz kommen wie beispielsweise Acrylamid, Vinylacetat und Acrylsäure.

Es ist selbstverständlich auch möglich Mischungen aus zwei oder mehreren Vernetzern zu verwenden.

Für die Herstellung der erfindungsgemäßen Superabsorber sind insbesondere solche bevorzugt, die frei von organisch gebundenem Halogen sind. Daher werden zur Herstellung von vernetzten Polymeren II, die jeweils in Wasser unlöslich sind, bevorzugt halogenfreie Vernetzer verwendet.

Die oben beschriebenen Vernetzer können entweder allein oder in Mischung bei der Reaktion mit wasserlöslichen, Aminogruppen enthaltenden Polymeren oder Polyalkylenpolyaminen eingesetzt werden. Die Vernetzungsreaktion wird dabei in allen Fällen soweit geführt, daß die entstehenden Produkte nicht mehr wasserlöslich aber noch wasserquellbar sind. Die Vernetzungsreaktion erfolgt durch Erhitzen der Reaktionskomponenten bei Temperaturen von Raumtemperatur bis 220, vorzugsweise bei Temperaturen von 50-180°C. Sofern die Vernetzungsreaktion bei Temperaturen oberhalb von 100°C in wässrigem Medium durchgeführt wird, ist es vorteilhaft, das entstehende Kondensat (Wasser niedere Alkohole, Ammoniak, Amine) zusammen mit dem vorhandenen Verdünnungswasser abzudestillieren bis die Reaktionsmischung fest geworden ist. Der Polymerfilm wird dann zerkleinert und gegebenenfalls unter Kühlung mit Trockeneis gemahlen.

Weiterhin werden Polymere II bevorzugt, denen kein Vernetzer zugesetzt wurden, sondern die aufgrund ihrer Comonomere zur Selbstvernetzung fähig sind. Derartige Copolymere des Vinylformamids werden im Anschluß an ihre Hydrolyse thermisch nachvernetzt.

Für die Selbstvernetzung geeignete Comonomere sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylsäureester, Methacrylsäureester und deren Homologen, sowie Acrylamid und Acrylnitril.

Für die Selbstvernetzung sind insbesondere Copolymere auf Basis von Acryl-, Methacrylsäureester oder deren Homologen geeignet, aber auch solche auf Basis von Acryl-, Methacrylsäure oder deren Homologen. Der Anteil von N-Vinylformamid liegt üblicherweise zwischen 50 und 99 Mol %, der der Comonomeren zwischen 1 und 50 Mol %. Besonders vorteilhaft ist ein Anteil von 5 - 15 Mol % als Comonomer-Anteil und 85 - 95 Mol% als N-Vinylformamid-Anteil, wobei die Summe der Monomeranteile immer 100 Mol-% ist. Solche Copolymere werden zunächst unter basischen Bedingungen praktisch

vollständig verseift, gegebenenfalls entsalzt und anschließend bei Temperaturen von 80 - 220, bevorzugt 120 - 180°C vernetzt. Gegebenenfalls kann die Vernetzung solcher Copolymerer durch weiteren Zusatz von Polyvinylaminen bzw. Polyethyleniminen beschleunigt werden.

Doch auch bei Polyvinylamin ist eine thermische Selbstvernetzung zu beobachten. Man erklärt sich dies durch restliche, auch nach der Hydrolyse vorhandene, Formamidgruppen sowie durch Kondensation unter Austritt von Ammoniak, wobei sekundäre Amine entstehen. Das Verhältnis der Formamidgruppen zu den Aminogruppen kann 30/70 bis 0/100, betragen und beträgt bevorzugt 15/85 bis 5/95. Die Selbstvernetzung des Polyvinylamin wird in wäßriger Lösung bei Temperaturen von 100 bis 200°C, bevorzugt 150 bis 180°C durchgeführt. In einer bevorzugten Ausführungsform trägt man das zu vernetzende Polyvinylamin in dünnen Schichten auf. Bevorzugt wird Polyvinylamin mit einem K-Wert von 70-200, besonders bevorzugt von 100-150, selbst vernetzt, da dies zu hydrogel-formenden Polymeren mit vorteilhaften Eigenschaften führt.

Die Verhältnisse, in denen die beiden hydrogel-formenden Polymeren I und II miteinander gemischt werden, richten sich neben anderen Einflußgrößen vor allem nach der Dichte der Säure bzw. Amin-Gruppen (val/g) und den Säure- bzw. Basenstärken. Mischungsverhältnisse können in einem Bereich 20:1 bis zu 1:20 (Gewicht) variieren. Bevorzugt sind Mischungsverhältnisse zwischen 10:1 und 1:10, besonders bevorzugt zwischen 7:3 und 3:7.

Grundsätzlich sind folgende Möglichkeiten zur Herstellung der Mischung gegeben:

a) Mischung der separat hergestellten Pulver,

b) Mischen der wasserhaltigen Gele,

c) Mischen eines wasserhaltigen Gels mit einem Pulver,

d) Zugabe von Pulvern oder Gelen der einen Komponente zur Reaktionsmischung für die Herstellung der anderen Komponente,

e) Gezielter Aufbau eines schalenförmigen Partikels, bei dem der Kern die eine Komponente und die Hülle die andere Komponente darstellt.

BNSDOCID: <WO 0063295A1 I >

a) Zur Mischung der separat hergestellten Pulver sind alle kommerziell gebräuchlichen Aggregate zum Mischen von Pulvern geeignet. Die Teilchengröße der zu mischenden Teilchen liegt zwischen 10 und 2000 µm, bevorzugt zwischen 100 und 850 µm. Es ist sowohl möglich, die beiden Komponenten gleicher wie auch unterschiedlicher Teilchengrößen zu mischen. Der Einsatz von unterschiedlichen Teilchengrößen bei beiden Komponenten kann insofern vorteilhaft sein, als dadurch Unterschiede in der Aufnahmegeschwindigkeit bzw. der Ionenaustauschgeschwindigkeit der beiden Komponenten aufeinander abgestimmt werden können. Es kann auch vorteilhaft sein, die eine Komponente relativ grobteilig einzusetzen und die andere sehr feinteilig, so dass die feinteilige Komponente auf der Oberfläche der grobteiligeren Komponente agglomeriert wird. Gegebenenfalls kann dieser Vorgang durch Zusatz von Agglomerationshilfsmitteln wie z.B. Polyethylenglykolen, Wasser und/oder Polyolen unterstützt werden. Eine weitere Möglichkeit besteht darin von beiden Komponenten sehr feinteilige Pulver zu verwenden und sie unter Zusatz von Agglomerationshilfsmitteln wie oben aufgelistet zu Agglomeraten mit einer Größe zwischen 100 µm und 1500 µm zu agglomerieren. Es kann auch vorteilhaft sein, diese Agglomeration mit einer Oberflächennachvernetzung zu kombinieren, dergestalt dass die Nachvernetzung gleichzeitig auch die Agglomeration bewirkt. Der Vorteil der Agglomeration (gleichgültig nach welcher Variante) ist darin zu sehen, daß auf diesem Wege Partikel entstehen, die beide Komponenten gemeinsam enthalten, so dass beim Einsatz dieser Gemische in z.B. Hygieneartikeln keine Separation beider Komponenten auftreten kann. Gerade wenn Mischungen mit sehr unterschiedlichen Teilchengrößen der beiden Komponenten Verwendung finden, ist dieser Effekt ausgeprägt. Die Separation beider Komponenten hat zur Folge, dass beim Ionenaustauschprozess lange Diffusionswege zu überwinden sind, die zu lokal stark sauren oder basischen pH-Werten führen können. Dieses Verhalten ist für den Einsatz in Hygieneartikeln nicht akzeptabel. Weiterhin bietet die Agglomeration den Vorteil, daß hohe Aufnahmegeschwindigkeiten realisiert werden können, ohne daß sehr feinteilige Pulver eingesetzt werden müssen, die wegen ihrer Staubentwicklung unerwünscht sind.

b) Eine andere Möglichkeit, das vorstehend beschriebene Problem der Komponentenseparation zu vermeiden, besteht darin, die wässrigen Gele innig miteinander zu mischen und sie anschließend zu trocknen, zu mahlen und gegebenenfalls zu sieben. Dabei werden Partikel erhalten, die beide Komponenten fest aneinander gebunden enthalten, so daß eine Trennung beider Komponenten nicht möglich ist. Es steht zu erwarten, daß sich an

der Grenzschicht der beiden Gelkomponenten starke ionische Wechselwirkungen aufbauen und so die basische und saure Komponente fest miteinander verbinden (s. DE-A-19640329). Die Ausbildung eines klassischen Polyelektrolytkomplexes ist nicht zu erwarten, da die beiden Polyelektrolyte jeweils in ein separates Netzwerk eingebunden sind. Da beide Komponenten bei ihrer Herstellung als wässrige Gele anfallen, ist es vorteilhaft, eine Mischung dieser Gele einzusetzen. Es ist aber auch möglich, Gele einzusetzen, die durch Quellen mit Wasser aus getrockneten Produkten erhalten werden. Ferner kann es auch vorteilhaft sein, die bei der Herstellung der Komponenten erhaltenen Gele partiell zu trocknen bevor sie gemischt werden. Die Mischung selbst kann mit unterschiedlichen Gerätschaften erfolgen, wie z.B. Fleischwölfe, Kneter, Extruder, Planetwalzenextruder oder Mixer. Die verwendeten Geräte müssen eine homogene, feinteilige Vermischung beider Komponenten gewährleisten, ohne die Netzwerkstruktur der Gele durch zu starke Scherung zu schädigen. Der Wassergehalt der vermischten Gele liegt zwischen 5 und 99,8 Gew.-%, bevorzugt zwischen 60 und 99 Gew.-%. Der Wassergehalt der beiden vermischten Gele kann gleich oder auch unterschiedlich sein. Vorteilhaft bei dieser Variante ist weiterhin der Umstand, daß es schneller zu trocknen, leichter zu mahlen ist, darüber hinaus keine separaten Trocknungsschritte benötigt werden und die erhaltenen Gelgemische eine höhere Gelfestigkeit und damit eine leichtere Handhabbarkeit aufweisen.

c) Eine weitere Möglichkeit stellt die Mischung des Gels einer Komponente mit dem Pulver der anderen Komponente dar. Die Vorgehensweise und die verwendeten Gerätschaften sind die gleichen wie im Falle b). Es steht zu erwarten, dass in diesem Falle andere Strukturen innerhalb eines Partikels erhalten werden, als für den Fall, daß Gele miteinander vermischt werden. Im letzteren Fall werden die Partikel eine Struktur aufweisen, bei denen die Komponenten in vergleichbar großen Domänen nebeneinander vorliegen. Das Größenverhältnis der Domänen wird entscheidend durch das Mischungsverhältnis und die Feststoffgehalte der eingesetzten Gele und die Intensität der Vermischung bestimmt. Im ersten Fall wird die pulverförmig zugesetzte Komponente eine Inselstruktur in einer Matrix aus der in Gelform eingesetzten Komponente aufweisen. Je nach gewünschtem Eigenschaftsspektrum kann es vorteilhaft sein, die eine oder die andere Struktur zu realisieren.

d) Eine weitere Möglichkeit zu nichtentmischbaren Produkten zu kommen, stellt die Zugabe von Pulvern bzw. Gelen der einen Komponente zur Reaktionsmischung der anderen Komponente dar.

BNSDOCID: <WO 0063295A1 | >

So führt die Zugabe von Polymer I z.B. Polyacrylsäure, als Pulver oder Gel zur Polyvinylaminlösung und anschließende Vernetzung der Polyvinylamine zu Mischungen mit vorteilhaften Eigenschaften. Diese Vernetzung kann durch Zugabe eines Vernetzers oder thermisch als Selbstvernetzung erfolgen. Ebenso erhält man durch die Zugabe von vernetztem Polyvinylamin als Pulver oder Gel zur Polymer I z.B. Polyacrylsäure und anschließender Vernetzung Mischungen mit vorteilhaften Eigenschaften. Dabei ist darauf zu achten, daß keine unerwünschten Reaktionen ablaufen. So würde z.B. bei der Zugabe von vernetztem Polyvinylamin zu einer Reaktionsmischung aus Acrylsäure Vernetzer und Initiator sofort eine Michael-Addition zwischen den primären Aminogruppen des Gels und der Acryläure in Gange kommen. Unter der Voraussetzung, daß keine unerwünschten Reaktionen auftreten können, ist es möglich, das Pulver oder auch ein Gel der Reaktionsmischung der anderen Komponente zu einem beliebigen Zeitpunkt des Reaktionsablaufes zuzusetzen. Bei dieser Variante ist zu erwarten, daß Produkte erhalten werden, deren Grenzschicht zwischen den Komponenten eine andere Struktur aufweist, als im Fall der Gel oder Pulvermischungen. Eine der beiden Komponenten liegt hier zumindest teilweise noch unvernetzt, oder sogar als Monomerengemisch vor. Dadurch können sich in der Grenzschicht geordnetere Strukturen mit stärkeren Wechselwirkungen bis hin zu Polyelektrolytkomplexen ausbilden und es ist zu erwarten, daß die Grenzschicht deutlich dicker ausfällt als bei den vorhergehenden Varianten. Dieser Effekt sollte die Gelstabilität erhöhen und auch die erzielbare Eigenschaftspalette im Sinne einer Oberflächennachvernetzung beeinflussen.

e) Eine weitere Möglichkeit stellt die Herstellung einer Kern-Schalestruktur dar. Dabei werden Partikel der einen Komponente mit einem Reaktionsgemisch zur Herstellung der 2. Komponente beschichtet, z.B. durch Aufsprühen. Nach oder während der Reaktion wird das erhaltene Kern-Schale Produkt getrocknet. Zum Erreichen von bestimmten Schichtdicken kann es notwendig sein, die Beschichtung mehrfach zu wiederholen. Andererseits ist auch vorstellbar, nach einem solchen Verfahren auch vielschichtige Partikel mit sich abwechselnden Schichten der beiden Komponenten aufzubauen. Zum Aufbau einfacher, insbesondere aber komplexer Schichtstrukturen eignet sich besonders eine Prozeßführung in einem Wirbelbett. Der wesentliche Vorteil einer solchen Vorgehensweise besteht darin, dass hier definierte Strukturen mit gleichmäßigen und gezielt einstellbaren Schichtdicken hergestellt werden können.

Die Trocknung der Hydrogel-formenden Polymere (Polymer I, Polymer II oder Mischungen von Polymer I und II) kann nach verschiedenen, dem Fachmann bekannten Verfahren erfolgen. Beispiele für geeignete Trocknungsverfahren sind thermische Konvektionstrocknung wie beispielsweise Horden-, Kammer-, Kanal-, Flachbahn-, Teller-, Drehtrommel-, Rieselschacht-, Siebband-, Strom-, Wirbelschicht-, Fließbett-, Schaufel- und Kugelbetttrocknung, thermische Kontakttrocknung wie beispielsweise Heizteller-, Walzen-, Band-, Siebtrommel-, Schnecken-, Taumel- und Kontaktscheibentrocknung, Strahlungstrocknung wie beispielsweise Infrarottrocknung, dielektrische Trocknung wie beispielsweise Mikrowellentrocknung, und Gefriertrocknung. Um unerwünschte Zersetzungs- und Vernetzungsreaktionen zu vermeiden, kann es vorteilhaft sein, die Trocknung bei reduziertem Druck, unter Schutzgasatmosphäre und/oder unter schonenden thermischen Bedingungen, bei denen die Produkttemperatur 120°C, bevorzugt 100°C, nicht überschreitet, durchzuführen. Besonders geeignete Trocknungsverfahren stellen die (Vakuum)bandtrocknung und die Schaufeltrocknung dar.

Die getrockneten Hydrogel-formenden Polymere werden gegebenenfalls vorzerkleinert und dann nach dem Fachmann bekannten Verfahren gemahlen, beispielsweise mit Hilfe eines Walzenstuhls oder einer Hammermühle. Bei der anschließenden Siebung wird die Korngrößenverteilung eingestellt, die in der Regel zwischen 100 und 1000 µm, bevorzugt zwischen 120 und 850 µm, liegt. Zu grobe Partikel können erneut der Mahlung unterworfen werden, zu feinteilige Partikel können dem Herstellungsprozeß zurückgeführt werden.

Es kann auch sinnvoll sein, die geschilderten Mischungen zusätzlich mit bereits marktüblichen Superabsorbern abzumischen, d.h. saure oder basische vernetzte Polymere zuzusetzen, deren saure bzw. basische Gruppen zu mindestens 50% neutralisiert sind. Der Anteil dieser marktüblichen Superabsorber sollte kleiner 50 %, bevorzugt kleiner als 25 % betragen.

Darüber hinaus können die Polymere I und II in an sich bekannter Weise in wäßriger Gelphase nachvernetzt oder als getrocknete, gemahlene und abgesiebte Polymerpartikel oberflächennachvernetzt werden.

In einer bevorzugten Ausführung der Erfindung werden die Absorptionseigenschaften der so erhaltenen Mischungen aus Polymeren I und Polymeren II durch eine anschließende Oberflächennachvernetzung noch weiter verbessert. Hierbei kann eine ausschließliche Vernetzung der Polymere I, eine ausschließliche Vernetzung der Polymere II oder eine Vernetzung einer homogenen Mischung beider Polymertypen erfolgen. Hierzu werden Verbindungen, die mit den

BNSDOCID: <WO 0063295A1 | >

funktionellen Gruppen der Polymere unter Vernetzung reagieren können, vorzugsweise in Form einer wasserhaltigen Lösung auf die Oberfläche der Hydrogel-Partikel aufgebracht. Die wasserhaltige Lösung kann wassermischbare organische Lösungsmittel enthalten. Geeignete Lösungsmittel sind Alkohole wie Methanol, Ethanol, i-Propanol oder Aceton.

Geeignete Nachvernetzungsmittel sind beispielsweise

- Di- oder Polyglycidylverbindungen wie Phosphonsäurediglycidylester oder Ethylenglykoldiglycidylether, Bischlorhydrinether von Polyalkylenglykolen,
- Glycidol und Epichlorhydrin,
- Alkoxysilylverbindungen,
- Polyaziridine, Aziridin-Einheiten enthaltende Verbindungen auf Basis von Polyethern oder substituierten Kohlenwasserstoffen, beispielsweise Bis-N-aziridinomethan,
- Polyamine oder Polyamidoamine sowie deren Umsetzungsprodukte mit Epichlorhydrin,
- Polyole wie Ethylenglykol, 1,2-Propandiol, 1,4-Butandiol, Glycerin, Methyltriglykol, Polyethylenglykole mit einem mittleren Molekulargewicht M_w von 200-10000, Di- und Polyglycerin, Pentaerythrit, Sorbit, die Oxethylate dieser Polyole sowie deren Ester mit Carbonsäuren oder der Kohlensäure wie Ethylencarbonat oder Propylencarbonat,
- Kohlensäurederivate wie Harnstoff, Thioharnstoff, Guanidin, Dicyandiamid, 2-Oxazolidinon und dessen Derivate, Bisoxazolin, Polyoxazoline, Di- und Polyisocyanate,
- Di-oder Polyaldehyde wie zum Beispiel Glyoxal, Succindialdehyd oder Aldehyd-Stärke,
- Di- oder Polyketone
- Verbindungen mit zwei oder mehreren aktivierten Doppelbindungen, die eine Michael-Addition eingehen können, wie beispielsweise Divinylsulfon, Methylenbisacrylamid oder Ethylenglykoldimethacrylat,

BNSDOCID: <WO 0063295A1 | >

- Di- und Polycarbonsäuren sowie deren Anhydride, Ester, Säurechloride und Nitrile wie beispielsweise Oxalsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Maleinsäureanhydrid, Tartronsäure, Apfelsäure, Weinsäure oder Citronensäure,

- Di- und Poly-N-methylolverbindungen wie beispielsweise Methylenbis(N-methylol-methacrylamid) oder Melamin-Formaldehyd-Harze,

- Di- und Polyhalogenverbindungen wie α,ϖ-Dichlorpolyalkylenglykole, α,ϖ- oder vicinale Dichloralkane z.B. 1,2-Dichlorethan, 1,2-Dichlorpropan, 1,3-Dichlorbutan oder 1,6 Dichlorhexan,

- Verbindungen mit zwei oder mehr blockierten Isocyanat-Gruppen wie beispielsweise Trimethylhexamethylendiisocyanat blockiert mit 2,2,6,6-Tetramethyl-piperidinon-4,

- monoethylenisch ungesättigte Carbonsäuren, wie beispielsweise (Meth)acrylsäure oder Crotonsäure, und deren Ester, Amide, und Anhydride.

Bei Bedarf können saure Katalysatoren wie beispielsweise p-Toluolsulfonsäure, Phosphorsäure, Borsäure oder Ammonium-dihydrogenphosphat zugesetzt werden.

Besonders geeignete Nachvernetzungsmittel sind Di- oder Polyglycidylverbindungen wie Ethylenglykoldiglycidylether, die Umsetzungsprodukte von Polyamidoaminen mit Epichlorhydrin und 2-Oxazolidinon, die sowohl mit Amino- wie mit Carboxylgruppen unter Vernetzung reagieren können.

Das Aufbringen der Vernetzerlösung erfolgt bevorzugt durch Aufsprühen einer Lösung des Vernetzers in Reaktionsmischern oder Misch- und Trocknungsanlagen. Geeignete, dem Fachmann bekannte Mischaggregate zum Aufsprühen der Vernetzer-Lösung auf die Polymer-Partikel sind beispielsweise Patterson-Kelly-Mischer, DRAIS-Turbulenzmischer, Lödige-Mischer, NARA-Schaufelmischer, Schneckenmischer, Tellermischer, Wirbelschichttrockner, Schugi-Mischer (Flexo-Mix) oder PROCESSALL. Zur Nachvernetzung von kleinen Mengen im Labormaßstab eignen sich Küchenmixer, wie zum Beispiel ein WARING-Blender. Nach Aufsprühen der Vernetzer-Lösung kann ein Temperaturbehandlungsschritt nachfolgen, bevorzugt in einem nachgeschalteten Trockner, bei einer Temperatur zwischen 80 und 230°C, bevorzugt 80 - 190°C, und besonders bevorzugt zwischen 100 und 160°C, über einen Zeitraum von 5 Minuten bis 6 Stunden, bevorzugt 10 Minuten bis 2 Stunden und besonders bevorzugt 10 Mi-

nuten bis 1 Stunde, wobei sowohl Spaltprodukte als auch Lösungsmittelanteile entfernt werden können. Die Trocknung kann aber auch im Mischer selbst erfolgen, durch Beheizung des Mantels oder Einblasen eines vorgewärmten Trägergases.

Im Falle des Vorliegens von Partikeln, die Strukturen mit aneinander angrenzenden Domänen oder Bereichen von Polymeren I und Polymeren II aufweisen, kann eine zusätzliche Vernetzung dieser Domänen- oder Bereichsgrenzen auch durch eine Temperaturbehandlung ohne Zusatz eines Vernetzers erfolgen. Der Wassergehalt der Partikel vor dieser Temperaturbehandlung beträgt bevorzugt 0 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 30 Gew.-% und am meisten bevorzugt 2 bis 20 Gew.-%. Die Temperatur in diesem Temperschritt liegt zwischen 80 und 230°C, bevorzugt 80 - 190°C, und besonders bevorzugt zwischen 100 und 160°C, über einen Zeitraum von 5 Minuten bis 6 Stunden, bevorzugt 10 Minuten bis 2 Stunden und besonders bevorzugt 10 Minuten bis 1 Stunde. Der Temperaturbehandlungsschritt kann nach Trocknung der Partikel in einem nachgeschalteten Trockner erfolgen, wobei der gewünschte Wassergehalt der Partikel durch Aufsprühen von Wasser oder von einem Gemisch, bestehend aus Wasser und einem oder mehreren wassermischbaren organischen Lösungsmitteln, erfolgen kann. Bevorzugt erfolgt der Temperaturbehandlungsschritt jedoch bei der Trocknung der Hydrogel-Partikel, indem das Hydrogel zunächst bis zu einem gewünschten Wassergehalt getrocknet und anschließend der Temperaturbehandlung unterzogen wird. Die Temperaturbehandlung kann hierbei in einem separaten Trockner erfolgen oder bevorzugt im gleichen Trocknungsapparat, der auch zur Trocknung des Hydrogels auf den gewünschten Wassergehalt benutzt wurde. Ohne an eine Theorie gebunden zu werden, glauben die Erfinder, daß bei dieser Temperaturbehandlung an den Domänen- oder Bereichsgrenzen die Säuregruppen des Polymers I mit den Amino-Gruppen des Polymers II kovalente Amidbindungen ausbilden, so daß sich eine zusätzliche Vernetzung ergibt.

In einer besonders bevorzugten Ausführung der Erfindung wird zusätzlich die Hydrophilie der Partikeloberfläche der Mischungen aus Polymeren I und Polymeren II durch Ausbildung von Komplexen modifiziert. Die Bildung der Komplexe auf der äußeren Schale der Hydrogel-Partikel erfolgt durch Aufsprühen von Lösungen zwei- oder mehrwertiger Metallsalz-Lösungen und/oder zwei- oder mehrwertigen Anionen, wobei die Metall-Kationen mit den funktionellen Gruppen des anionischen Polymers und die mehrwertigen Anionen mit den funktionellen Gruppen des kationischen Polymers unter Ausbildung von Komplexen reagieren können. Beispiele für zwei- oder mehrwertige Metall-Kationen sind Mg^{2+}, Ca^{2+}, Al^{3+}, Sc^{3+}, Ti^{4+}, Mn^{2+}, $Fe^{2+/3+}$, Co^{2+}, Ni^{2+}, $Cu^{+/2+}$, Zn^{2+}, Y^{3+}, Zr^{4+}, Ag^{+}, La^{3+}, Ce^{4+}, Hf^{4+},

Coaten der Oberfläche

BNSDOCID <WO 0063295A1 I >

und $Au^{+/3+}$, bevorzugte Metall-Kationen sind Mg^{2+}, Ca^{2+}, Al^{3+}, Ti^{4+}, Zr^{4+} und La^{3+}, und besonders bevorzugte Metall-Kationen sind Al^{3+}, Ti^{4+} und Zr^{4+}. Beispiele für zwei- oder mehrwertige Anionen sind Sulfat, Phosphat, Borat und Oxalat. Von den genannten Metall-Kationen und den genannten mehrwertigen Anionen sind alle Salze geeignet, die eine ausreichende Löslichkeit in dem zu verwendenden Lösungsmittel besitzen. Als Lösungsmittel für die Salze können Wasser, Alkohole, DMF, DMSO sowie Mischungen dieser Komponenten eingesetzt werden. Besonders bevorzugt sind Wasser und Wasser/Alkohol-Mischungen wie zum Beispiel Wasser/Methanol oder Wasser/1,2-Propandiol.

Das Aufsprühen der Salzlösung auf die Partikel der Mischung aus hydrogel-formenden Polymeren I und II kann sowohl vor als auch nach der Oberflächennachvernetzung der Partikel erfolgen. In einem besonders bevorzugten Verfahren erfolgt die Aufsprühung der Salz-Lösung im gleichen Schritt mit dem Aufsprühen der Vernetzer-Lösung, wobei beide Lösungen getrennt nacheinander oder gleichzeitig über zwei Düsen aufgesprüht werden, oder Vernetzer- und Salz-Lösung vereint über eine Düse aufgesprüht werden können.

Optional kann noch eine weitere Modifizierung der Partikel der Mischung aus Polymeren I und Polymeren II durch Zumischung feinteiliger anorganischer Feststoffe, wie zum Beispiel Silica, Bentonite, Aluminiumoxid, Titandioxid und Eisen(III)oxid erfolgen, wodurch die Effekte der Oberflächennachbehandlung noch weiter verstärkt werden. Besonders bevorzugt ist die Zumischung von hydrophilem Silica oder von Aluminiumoxid mit einer mittleren Größe der Primärteilchen von 4 bis 50 nm und einer spezifischen Oberfläche von 50 - 450 m^2/g. Die Zumischung feinteiliger anorganischer Feststoffe erfolgt bevorzugt nach der Oberflächenmodifizierung durch Vernetzung /Komplexbildung, kann aber auch vor oder während diesen Oberflächenmodifizierungen durchgeführt werden.

In einer Anzahl von Prozeßschritten kann es sinnvoll sein, Zusatzstoffe einzusetzen. Zusatzstoffe im Sinne der vorliegenden Erfindungen sind feinteilige, gegenüber den Herstellbedingungen der Komponenten und der Mischungen inerte, pulverförmige oder faserige Stoffe, die organischer oder anorganischer Natur sein können. Beispiele für solche Zusatzstoffe sind:

Feinteiliges Siliciumdioxid, pyrogene Kieselsäuren, Fällungskieselsäuren in hydrophilen oder hydrophoben Modifikationen, Zeolithe, Titandioxid, Zirkondioxid, Talkum, Bentonite jeglicher Art, Cellulose, Silikate jeder Art, Guarkernmehl, Tarakernmehl, Johan-

nisbrotkernmehl, alle Arten von Stärken, Clay, Bariumsulfat, Calciumsulfat, synthetische und natürliche Fasern.

Sie können sowohl als Prozeßhilfsmittel als auch als Trägermaterial Verwendung finden.

Die bei der Herstellung erfindungsgemäßer Gemische zu handhabenden Gele sind alle in mehr oder weniger ausgeprägter Form klebrig. Um diesen Nachteil zu überwinden, kann es vor allem beim Zerkleinern, beim Mischen oder beim Trocknen sinnvoll sein, 0,1 bis 10 Gew.-% eines oder einer Kombination mehrerer der obengenannten Zusatzstoffe vor oder während des Prozeßschrittes zuzusetzen. Durch diese Maßnahme wird die Oberfläche der Gele durch den feinteiligen Zusatzstoff belegt und so die Klebrigkeit vermindert oder zumindest drastisch reduziert. Dieser Zusatz wirkt sich auch auf die Eigenschaften des Endproduktes aus. Dadurch, daß die getrockneten Pulverteilchen an der Oberfläche mit dem Zusatzstoff belegt sind, wird die Fließfähigkeit der erhaltenen Pulver verbessert. Weiterhin tendieren die getrockneten Gele dazu, besonders bei Kontakt mit feuchter Atmosphäre, Wasser aufzunehmen und dadurch zu verkleben. Der Zusatz der obengenannten Zusatzstoffe reduziert auch diesen Verklebungseffekt. Daher kann es sinnvoll sein, solche Zusatzstoffe erst dem Endprodukt zuzusetzen. Dies ist dann der Fall, wenn sie in den vorangehenden Prozeßschritten nicht benötigt werden.

Zur Vergrößerung der Oberfläche, zur Verminderung der Diffusionswege und um die funktionellen Gruppen der Gele leichter zugänglich zu machen, kann es sinnvoll sein, die obengenannten sauren oder basischen Gele auf einem Träger zu erzeugen. Ein solcher Träger muß daher eine große spezifische Oberfläche aufweisen. Die obengenannten Zusatzstoffe weisen diese Eigenschaft auf, insbesondere pyrogene Kieselsäuren, Bentonite und Talkum sind bevorzugt. Zur Herstellung solcher sauren oder basischen Komponenten kann das Trägermaterial bei der Herstellung der Komponenten einfach der Reaktionsmischung zugesetzt werden. Als Alternative bietet sich die Möglichkeit, das Trägermaterial gezielt mit der Reaktionsmischung zu beschichten z.B. durch Aufsprühen in einem Wirbelbett. Die eingesetzten Mengen an Trägermaterial liegen im Bereich zwischen 5% und 80%.

Weiterhin können Tenside und Blähmittel als Hilfsstoffe Anwendung finden.

Die folgenden Testmethoden wurden für die Untersuchung der erfindungsgemäßen Polymermischungen eingesetzt:

CRC (Centrifuge Retention Capacity):

Zur Bestimmung der CRC I werden 0,2 g Polymerpulver in einen 60 x 85 mm großen Teebeutel eingewogen, der anschließend verschweißt wird. Der Teebeutel wird dann in einen Überschuß von 0,9 Gew.-%iger Kochsalz-Lösung gegeben (mindestens 0,83 l Kochsalz-Lösung / 1 g Polymerpulver). Nach 30 Minuten Quellzeit wird der Teebeutel aus der Kochsalz-Lösung genommen und bei 250 g drei Minuten lang zentrifugiert. Durch Wägung des zentrifugierten Teebeutels wird die von dem Polymerpulver festgehaltene Flüssigkeitsmenge ermittelt.

PUP 0.7 psi (Performance Under Pressure 0.7 psi):

Die Testmethode zur Bestimmung der PUP 0.7 psi (pound/square inch, 0,7 psi = 4826,5 Pa) wird in der U.S. 5,599,335 beschrieben.

PUP 1.4 psi (Performance Under Pressure 1.4 psi):

Die Bestimmung der PUP 1.4 psi erfolgt analog der Bestimmung der PUP 0.7 psi, jedoch unter einer Gewichtsbelastung von 1.4 psi (9653 Pa).

PUP 0.014 psi (Performance Under Pressure 0.014 psi):

Die Bestimmung der PUP 0,014 psi erfolgt analog der Bestimmung der PUP 0.7 psi, jedoch unter einer Gewichtsbelastung von 0.014 psi (96,5 Pa), d.h. ohne Gewicht, nur mit dem Plastikeinsatz für das Gewicht.

SFC (Saline Flow Conductivity):

Die Testmethode zur Bestimmung der SFC wird in der U.S. 5,599,335 beschrieben.

SFC-Index (Saline Flow Conductivity-Index):

Der SFC-Index wird aus drei SFC-Messungen bei unterschiedlichen Gewichtsbelastungen nach folgender Formel erhalten:

$$\text{SFC-Index} = [\text{SFC (0.3 psi)} \cdot 10^7\ \text{g/cm}^3\text{s}] \cdot ([\text{SFC (0.6 psi)} \cdot 10^7\ \text{g/cm}^3\text{s}] + [\text{SFC (0.9 psi)} \cdot 10^7\ \text{g/cm}^3\text{s}])$$

Die SFC (0.3 psi) entspricht der oben beschriebenen SFC (0,3 psi = 2068,5 Pa). Bei der SFC (0.6 psi) erfolgt die Quellung des Hydrogels und die Durchflußmessung unter einer Gewichtsbelastung

BNSDOCID: <WO 0063295A1 >

von 0.6 psi (4137 Pa), bei der SFC (0.9 psi) erfolgt die Quellung und Durchflußmessung bei einer Gewichtsbelastung von 0.9 psi (6205,5 Pa).

PAI (NaCl) (Pressure Absorbency Index (NaCl)):

Die Bestimmung des Pressure Absorbency Index (NaCl) erfolgt gemäß der Beschreibung der PAI-Testmethode in der EP-A-0 615 736, mit dem Unterschied einer bis zu 16 Stunden verlängerten Meßzeit.

PAI (Jayco) (Pressure Absorbency Index (Jayco)):

Die Bestimmung des Pressure Absorbency Index (Jayco) erfolgt analog zu der oben beschriebenen Bestimmung des Pressure Absorbency Index (NaCl), die zu absorbierende Flüssigkeit ist jedoch abweichend eine synthetische Harnersatzlösung folgender Zusammensetzung: 1000 g destilliertes Wasser, 2,0 g KCl, 2,0 g Na_2SO_4, 0,85 g $(NH_4)H_2PO_4$, 0,15 g $(NH_4)_2HPO_4$, 0,19 g $CaCl_2$, 0,23 g $MgCl_2$.

Diffusing Absorbency Under Pressure:

Die Methode zur Bestimmung der Diffusing Absorbency Under Pressure erfolgt analog zu der Beschreibung in EP-A-0712 659, jedoch mit folgenden Modifikationen: Die Einwaage an Polymer beträgt 0,9 g anstelle von 1,5 g; die Polymerprobe wird im Korngrößenbereich 106 - 850 µm vermessen; die Gewichtsbelastung bei der Messung beträgt 0,7 psi (4826,5 Pa) anstelle von 0,3 psi (2068,5 Pa); die Testlösung ist die synthetische Harnersatzlösung (sieh PAI) anstelle von 0,9 Gew.-%iger Kochsalzlösung; die Meßzeit beträgt 4 h anstelle von 1 h.

Wicking Performance:

Die Durchführung der Messung der Wicking-Performance erfolgt analog zur Messung des Wicking-Parameters, wie sie in der EP-A-0 532 002 beschrieben ist. Abweichend zur Messung des Wicking-Parameters wird die Messung der Wicking-Performance mit 2 g Polymer (Korngrößenverteilung 106 - 850 µm) nur bei einem Vorquellgrad von 10 g 0,9 gew.-%ige NaCl-Lösung / 1 g Polymer durchgeführt. Gemessen wird die Wicking-Distance, die angibt, auf welche Länge die Polymer-Partikel nach einer Testzeit von 1 h mit der blau gefärbten Testflüssigkeit aufgequollen sind und die Wicking-Capacity, die der in dieser Zeit zusätzlich aufgenommenen Flüssigkeitsmenge entspricht.

Acquisition Time/Rewet unter Druck:

Die Untersuchung wird an sogenannten Labor-Pads durchgeführt. Zur Herstellung dieser Labor-Pads werden 11,2 g Cellulose-Fluff und 23,7 g Hydrogel in einer Luftkammer homogen verwirbelt und durch Anlegen eines leichten Unterdruckes auf eine Form der Größe 12 x 26 cm abgelegt. Diese Zusammensetzung wird dann in Tissue-Papier eingeschlagen und bei einem Druck von 20 bar 2 mal 15 Sekunden lang verpreßt. Ein auf diese Weise hergestellter Labor-Pad wird auf einer waagerechten Unterlage befestigt. Die Mitte des Pads wird bestimmt und markiert. Die Aufgabe von synthetischer Harnersatzlösung erfolgt durch eine Kunststoffplatte mit einem Ring in der Mitte (Innendurchmesser des Ringes 6,0 cm, Höhe 4,0 cm). Die Platte wird mit zusätzlichen Gewichten belastet, so daß die Gesamtbelastung des Pads 13,6 g/cm^2 beträgt. Die Kunststoffplatte wird auf dem Pad so plaziert, daß der Mittelpunkt des Pads gleichzeitig die Mitte des Aufgaberinges darstellt. Es werden dreimal 80 ml synthetische Harnersatzlösung aufgegeben. Die synthetische Harnersatzlösung wird durch Auflösen von 1,14 g Magnesiumsulfat-Heptahydrat, 0,64 g Calciumchlorid, 8,20 g Natriumchlorid, 20 g Harnstoff, in 1 kg entionisiertem Wasser hergestellt. Die synthetische Harnersatzlösung wird in einem Meßzylinder abgemessen und durch den Ring in der Platte in einem Schuß auf den Pad aufgegeben. Gleichzeitig mit der Aufgabe wird die Zeit gemessen, die zum kompletten Eindringen der Lösung in den Pad notwendig ist. Die gemessene Zeit wird als Acquisition Time 1 notiert. Danach wird der Pad mit einer Platte für 20 Min belastet, wobei die Belastung weiterhin bei 13,6 g/cm^2 gehalten wird. Nach dieser Zeit wird die Platte entfernt, auf den Mittelpunkt werden 10 g ±0,5 g vom Filterpapier (Schleicher & Schuell, 1450 CV) gelegt und mit einem Gewicht (Fläche 10 x 10 cm, Gewicht 3,5 kg) für 15 s belastet. Nach dieser Zeit wird das Gewicht entfernt und das Filterpapier wird zurückgewogen. Der Gewichtsunterschied wird als Rewet 1 notiert. Danach wird die Kunststoffplatte mit Aufgabering erneut auf den Pad gelegt und die zweite Aufgabe der Flüssigkeit erfolgt. Die gemessene Zeit wird als Acquisition Time 2 notiert. Die Prozedur wird wiederholt wie beschrieben, aber für die Rewet Untersuchung werden 45 g ±0,5 g Filterpapier verwendet. Der Rewet 2 wird notiert. Bei der Bestimmung von Acquisition Time 3 wird auf die gleiche Weise verfahren. Bei der Bestimmung von Rewet 3 werden 50 g ±0,5 g Filterpapier gebraucht.

RAC-Factor (Re-Absorbing Capacity Factor of sheared Gel)

Zur Bestimmung (generell Doppelbestimmmung) des RACF werden 1,2 g Polymer in einer Aluminiumschale (Durchmesser 4 cm, Randhöhe 3 mm) mit 12,0 g 0,9 Gew.-%ige NaCl-Lösung versetzt und 30 Minuten quellen lassen, wobei während dieser Zeit die Probe abgedeckt wird, um sie vor Austrocknung zu schützen. 1,10 g des vorgequol-

lenen Gels werden in einen Plexiglaszylinder (Innendurchmesser = 25 mm, Höhe 33 mm) mit einem 140 µm-Siebboden eingewogen und mit einer Plexiglasscheibe bedeckt. Der Zylinder mit Substanz und Scheibe wird gewogen, das Gewicht als W1 registriert. Anschließend wird die Plexiglasscheibe mit einem Metallgewicht belastet (Plexiglasscheibe + Gewicht = 245 g, was einem Druck von 50 g/cm^2 oder 4905 Pa entspricht) und die gesamte Meßeinheit wird in eine mit 13 ml 0,9 Gew.-%ige NaCl-Lösung gefüllte Petrischale (Durchmesser = 100 mm, Höhe = 10 mm) gestellt. Nach 60 Minuten Quellzeit wird die Meßeinheit aus der Petrischale herausgehoben, das Gewicht entfernt, am Siebboden anhaftende überschüssige Kochsalzlösung abgestreift und die Meßzelle mit durchgequollenem Gel und Plexiglasscheibe zurückgewogen, das Gewicht als W2 registriert. Der Rest (11 g) des vorgequollenen Gels nach Abnahme der Gelmenge für die zuvor beschriebene Doppelbestimmung wird in einen Polyethylenbeutel der Maße 30 x 150 mm überführt und die offene Seite des Beutels vakuumverschweißt. Der Beutel wird auf einem Folienbeutel-Testgerät mit einem Klebestreifen entsprechend fixiert und anschließend einem Roll-Down-Test unterzogen, was bedeutet, daß er mit einer Rolle von 2 kg Gewicht 50 mal überrollt wird (je 25 x in entgegengesetzte Richtung). Das so erhaltene, mechanisch belastete Gel wird nun in gleicher Weise wie zuvor beschrieben, für die Absorption unter Druckbelastung von 50 g/cm^2 herangezogen (Re-Absorbing Capacity of sheared Gel). Das Gewicht der Meßzelle mit Gel und Scheibe vor der 60 minütigen Absorption wird als W3, das Gewicht nach Absorption als W4 registriert. Als Re-Absorbing Capacity-Factor versteht man jetzt das Verhältnis aus Absorption nach zu Absorption vor Scherung des Gels, multipliziert mit 100:

RAC-Factor = [(W4 - W3)/Einwaage Gel geschert/10)] · 100/[(W2 - W1)/(Einwaage Gel ungeschert/10)]

DATGLAP 0,7 psi/0,9 psi (Demand Absorbency Through Gel Layer Against Pressure 0,7 psi/0,9 psi)

Die Methode zur Bestimmung von DATGLAP unterteilt sich in 2 Stufen. In erster Stufe wird eine AUL (Absorption Under Load) unter Gewichtsbelastung von 0,7 psi (0,7 psi = 4826,5 Pa) gemessen, wozu gleiche Meßzelle und gleiches Equipment benutzt und nahezu identisch vorgegangen wird wie bei der Bestimmung der PUP 0,7 psi, die in der US 5,599,355 beschrieben ist. In 2 Punkten unterscheidet sich jedoch die DATGLAP/Stufe 1 von der PUP:

1. Nach dem Aufstreuen der Prüfsubstanz den Siebboden der Meßzelle wird jetzt ein Plexiglasring mit einer Höhe von 0,32 cm gelegt, der auf seiner Oberseite mit dem gleichen Siebgewebe bespannt ist, wie der Boden der Meßzelle. Der

bespannte Ring hat dabei einen Außendurchmesser von 5,98 cm, so daß er ohne Verklemmen/Verkanten in der Meßzelle bei Anquellen des Geles nach oben verschoben werden kann, einen Innendurchmesser von 4,9 cm und eine Höhe von 0,32 cm. Auf den bespannten Ring wird dann die Plastik-Abdeckplatte mit dem Gewicht gestellt, wie in oben zitierter US-Patentschrift beschrieben.

2. Als Testlösung bei der DATGLAP wird kein synthetischer Urin, sondern 0,9 gew.-%ige Kochsalzlösung verwendet.

Nach einer Meßdauer von 1 Stunde wird in zweiter Stufe auf den in der Meßzelle verbleibenden und auf dem Gel ruhenden bespannten Plexiglasring nach Entfernen des Gewichtes und der Kunststoffabdeckplatte eine neue Meßeinheit gleicher Bauart wie zuvor beschrieben (aber geringerem Durchmesser, um in den Plexiglaszylinder aus erster Meßstufe zu passen), gesetzt und 4 Stunden belassen. Die Messung der Flüssigkeitsaufnahme beginnt neu mit dem Zeitpunkt des Aufsetzens der 2. Meßeinheit auf den Siebring der 1. Meßeinheit. Die 2. Meßzelle hat folgende Maße: Außendurchmesser = 5,98 cm/Innendurchmesser = 5,03 cm. Die auf den Siebboden der 2. Meßzelle verteilte Prüfsubstanz wird zuvor mit einer Plexiglasscheibe (5,018 cm Durchmesser) abgedeckt und mit einem Gewicht belastet (Plexiglasplatte + Gewicht = 1331 g → 67,3 g/cm^2 = 6606 Pa).

DATGLAP=(DAAP-TGL/DAAP-Regular)·(DAAP-Regular + DAAP-TGL) [g/g]

DAAP-TGL = Demand Absorbency Against Pressure Through Gel Layer nach 4 Stunden, in [g/g]
= Meßwert aus 2. Stufe mit 2. Meßzelle

DAAP-Regular = Demand Absorbency Against Pressure nach 1 Stunde, in [g/g]
= Meßwert aus 1. Stufe mit 1. Meßzelle

Bevorzugt werden Polymermischungen mit einem SFC-Index von mindestens 10 000, bevorzugt $\geq$ 100 000, insbesondere $\geq$ 200 000 und besonders bevorzugt $\geq$ 300 000.

CRC, PUP 0,014 psi, PUP 0,7 psi und PUP 1,4 psi, PAI (NaCl) und PAI (Jayco) stellen Testmethoden zur Charakterisierung des Absorptionsvermögens der Polymermischung für wäßrige salzhaltige Lösungen unter unterschiedlichen Druckbelastungen dar. SFC, SFC-Index und Wicking Performance beschreiben die Permeabilität von gequollenen Gelschichten. Diffusing Absorbency Under Pressure und DATGLAP stellen Testmethoden zur kombinierten Erfassung von Ab-

BNSDOCID: <WO 0063295A1 I >

sorptionsvermögen und Flüssigkeitsleitung dar. Der RAC-Faktor charakterisiert die mechanische Stabilität von gequollenen Polymerpartikeln. Der Acquisition Time/Rewet unter Druck-Test simuliert das Verhalten der Polymermischung in Hygieneartikeln wie beispielsweise Baby- oder Inkontinenzwindeln.

Ferner sind für die Verwendung in Hygieneartikeln vor allem Polymermischungen mit einem Pressure Absorbency Index (NaCl) von $\geq$ 100, bevorzugt $\geq$ 130, insbesondere $\geq$ 150 und besonders bevorzugt $\geq$ 180 nach einer Quellzeit von 16 h, vorzugsweise von 4 h, geeignet.

Insbesondere werden Polymermischungen bevorzugt, die einen Pressure Absorbency Index (Jayco) von mindestens 150, bevorzugt $\geq$ 200, insbesondere $\geq$ 225 und besonders bevorzugt von $\geq$ 250 nach einer Quellzeit von 16 h, bevorzugt 4 h, aufweisen.

Darüberhinaus sind Polymermischungen mit einer Diffusing Absorbency Under Pressure von mindestens 30 g/g, bevorzugt $\geq$ 40 g/g, insbesondere $\geq$ 45 g/g und besonders bevorzugt $\geq$ 50 g/g vorteilhaft.

Vorteilhaft sind ferner Polymermischungen, die im Wicking Performance Test eine Wicking-Distance von mindestens 5 cm, bevorzugt $\geq$ 8 cm, insbesondere $\geq$ 10 cm und besonders bevorzugt $\geq$ 15 cm und eine Wicking-Capacity von mindestens 5 g, bevorzugt $\geq$ 8 g, insbesondere $\geq$ 10 g besonders bevorzugt von $\geq$ 13 g aufweisen.

Weiterhin werden Polymermischungen bevorzugt, die im Acquisition Time/Rewet unter Druck-Test eine Acquisition Time 3 von höchstens 25 s, bevorzugt $\leq$ 20 s, insbesondere $\leq$ 15 s, ganz besonders $\leq$ 10 s und einen Rewet 3 von höchstens 9 g, bevorzugt $\leq$ 5 g, insbesondere $\leq$ 3 g und besonders bevorzugt $\leq$ 2 g, aufweisen.

Ferner sind Polymermischungen bevorzugt, die einen RAC-Factor von mindestens 80, bevorzugt $\geq$ 90, insbesondere $\geq$ 100 und besonders bevorzugt von $\geq$ 120 aufweisen.

Darüberhinaus sind Polymermischungen mit einer DATGLAP von mindestens 50 g/g, bevorzugt $\geq$ 65 g/g, insbesondere $\geq$ 80 g/g und ganz besonders bevorzugt $\geq$ 90 g/g vorteilhaft.

Insbesondere sind Polymere bevorzugt die mehrere dieser bevorzugten Eigenschaften haben. So werden Polymermischungen mit einem SFC-Index $\geq$ 10 000 und einer Wicking Distance von $\geq$ 5 cm und einer Wicking Capacity von mindesten 5 g bevorzugt. Besonders bevorzugt werden Polymermischungen mit einer Acquisition Time 3

von höchstens 25 s und einen Rewet 3 von höchstens 9 g und einer SFC $\geq$ 10 000 und/oder einer Diffusing Absorbency under Pressure von $\geq$ 30 g/g. Ganz besonders bevorzugt werden Polymermischungen mit einem SFC-Index von $\geq$ 1000, einem PAI von $\geq$ 150 nach einer Quellzeit von 16 h, einer Diffusing Absorbency Under Pressure von mindestens 30 g/g, einer Wicking Distance von $\geq$ 5 cm, einer Wikking Capacity von $\geq$ 5 g, einer Acquisition Time 3 von höchstens 25 s und einem Rewet 3 von höchstens 9 g.

Bevorzugt werden Polymermischungen mit Polymeren I auf Basis Acrylsäure und/oder Methacrylsäure.

Bevorzugt werden Polymermischungen, deren Polymer I eine vernetzte Polyacrylsäure ist, deren Carbonsäuregruppen von 0 bis 50 % als Alkali- und/oder Ammoniumsalz vorliegen.

Ebenfalls bevorzugt werden Polymermischungen mit vernetzten Copolymeren aus Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Vinylsulfonsäure oder Acrylamidopropansulfonsäure als Polymere I.

Bevorzugt werden weiterhin Polymermischungen, bei denen die Polymere I mit Oligo- oder Polyethylenglycoldiacrylaten oder -methacrylaten vernetzt wurden, deren Molekulargewicht 200 bis 1000 betrug.

Bevorzugt werden Polymermischungen, in denem Polymer II ein Polyethylenimin, ein mit Ethylenimin gepfropftes Polyamidoamin, und/oder mit Ethylenimin gepfropftes Polyamin ist, die vernetzt sind.

Bevorzugt werden außerdem Polymermischungen, deren Polymer II ein vernetztes Polyvinylamin ist.

Bevorzugt werden ferner Polymermischungen, deren Polymer II durch Copolymerisation von Vinylformamid und einer oder mehrerer monoethylenisch ungesättigten Verbindungen, folgender Hydrolyse und gegebenenfalls Entsalzung und anschließender Vernetzung erhalten wurde.

Bevorzugt werden Polymermischungen, deren Polymer II ein Pfropfcopolymer von Vinylformamid auf polymere Verbindungen ist, das anschließend hydrolysiert, gegebenenfalls entsalzt und vernetzt wurde.

Bevorzugt werden Polymermischungen, deren Polymer II ein Copolymer aus Vinylformamid und monoethylenisch ungesättigten Mono- und/oder Polycarbonsäuren ist, das anschließend hydroly-

siert, gegebenenfalls entsalzt und durch Erwärmen selbstvernetzt wurde, das heißt ohne Zusatz von Vernetzer.

Bevorzugt werden Polymermischungen, deren Polymer II ein Copolymer aus Vinylformamid und monoethylenisch ungesättigten Mono- und/oder Polycarbonsäuren ist, das hydrolysiert, gegebenenfalls entsalzt, durch Erwärmen vernetzt wurde und anschließend mit einem kationischen Polymer oder Copolymer auf Basis von Polyvinylamin oder Polyethylenimin und/oder mit mindestens einem bifunktionellen Vernetzer weiter vernetzt wurde.

Bevorzugt werden ferner Polymermischungen, deren Polymer II ein Polyethylenimin, ein mit Ethylenimin gepfropftes Polyamidoamin oder ein mit Ethylenimin gepfropftes Polyamin ist, das durch Umsetzung mit α,β-ungesättigten Carbonsäuren, deren Estern oder durch Strecker-Reaktion polymeranalog modifiziert wurde und anschließend thermisch mit sich selbst oder mindestens einem Vernetzer vernetzt wurde.

Bevorzugt werden ferner Polymermischungen, deren Polymer II durch Vernetzung eines Polyvinylamins mit einem K-Wert von 40 bis 220, insbesondere 70 bis 160, erhalten wurden.

Bevorzugt werden ferner Polymermischungen, deren Polymer II mit einem oder mehreren Vernetzern der Gruppen (1), (5), (6), (7), (8) und (9) hergestellt wurde.

Bevorzugt werden Polymermischungen, mit einem Verhältnis der Säurereste zu der Summe aus Amino/Iminoresten von 2 : 1 bis 1 : 8.

Bevorzugt werden Polymermischungen, die durch Mischen von Polymergel I und Polymergel II erhalten werden.

Besonders bevorzugt werden Polymermischungen, die durch Mischen von Polymergel I und Polymerpulver II oder von Polymerpulver I und Polymergel II erhalten werden.

Besonders bevorzugt werden Polymermischungen, die durch Zugabe einer Mischungskomponente I oder II als Pulver in die Reaktionsmischung der anderen Komponente erhalten werden.

Ferner werden Polymermischungen bevorzugt, die Polymerpulver I, Polymerpulver II und Agglomerationshilfsmittel enthalten.

Bevorzugt werden Polymermischungen, die durch Mischung von oberflächennachvernetztem Polymer I und oberflächennachvernetztem Polymer II erhalten werden. Die hierdurch erhaltenen intrapartiku-

BNSDOCID: <WO 0063295A1 I >

lären Mischungen mit einer Domänenstruktur, Inselstruktur und/ oder Kern-Schaleaufbau werden bevorzugt.

Weiterhin werden Polymermischungen bevorzugt, die eine agglomerierte, oberflächennachvernetzte Pulvermischung sind.

Die erfindungsgemäßen Polymermischungen weisen gute anwendungstechnische Eigenschaften auf. Sie haben einen vorteilhaften SFC-Index, gute PAI-Werte sowie für Kochsalz als auch für Jayco. Ferner zeigen sie eine ausgezeichnete Diffusing Absorbency Under Pressure. Außerdem erzielen sie im Wicking Performance-Test gute Ergebnisse. Besonders hervorzuheben sind auch ihre guten Werte im Acquisition Time/Rewet-Test unter Druck.

Die erfindungsgemäßen Polymermischungen zeichnen sich durch hervorragendes Absorptionsvermögen für Wasser und wäßrige, salzhaltige Lösungen, durch hohe Permeabilität der gequollenen Gelschichten und durch große mechanische Stabilität der gequollenen Polymerpartikel aus und sind deshalb in hervorragender Weise als Absorptionsmittel für Wasser und wäßrige Flüssigkeiten, insbesondere von Körperflüssigkeiten, wie z.B. Urin oder Blut geeignet, beispielsweise in Hygieneartikeln wie z.B. Baby- und Erwachsenenwindeln, Damenbinden, Tampons und dergleichen. Sie können aber auch als Bodenverbesserungsmittel in Landwirtschaft und Gartenbau, als Feuchtigkeitsbindemittel bei der Kabelummantelung sowie zum Eindicken wäßriger Abfälle verwendet werden.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern, ohne sie zu beschränken.

Beispiel 1

a) Herstellung einer vernetzten Polyacrylsäure

350 g (4,86 mol) Acrylsäure werden zusammen mit 3,84 g Polyethylenglykoldiacrylat eines Polyethylenglykols der Molmasse 400 und 0,88 g Natriumperoxodisulfat in 1046,16 g destilliertem Wasser gelöst. Die Lösung wird bei Raumtemperatur in ein 2 l-Dewargefäß überführt. Der Dewar wird mit einem Stopfen verschlossen, der einen Gasauslaß und ein bis an den Boden reichendes Gaseinleitungsrohr trägt. Durch das Gaseinleitungsrohr wird für 30 min Stickstoff geleitet, um den gelösten Sauerstoff zu entfernen. Anschließend wird 2,92 g einer 0,3 gew.-%igen Ascorbinsäurelösung als Coinitiator zugesetzt und durch einen kräftigen Stickstoffstrom homogen untergemischt. Nach Anspringen der Polymerisation wird der Stickstoffstrom abgestellt und das Gaseinleitungsrohr aus dem

Dewar herausgezogen. Nach Abreaktion über Nacht wurde ein Teil des erhaltenen Gel-Blockes in einem Fleischwolf zerkleinert und im Vakuumtrockenschrank bei 85°C über Nacht im Vakuum getrocknet. Der zweite Teil wurde ohne zusätzliche Behandlung für weitere Versuche eingesetzt. Das getrocknete Gel wurde gemahlen und die Fraktion mit einer Partikelgröße zwischen 100 µm und 850 µm abgesiebt. Gel, keine Nachbehandlung

b) Herstellung eines mit Ethylenglycoldiglycidylether vernetzten Polyvinylamins

2241 g einer 12,3 gew.-%igen, wässrigen Polyvinylaminlösung (K-Wert 85) werden bei Raumtemperatur homogen mit einer Lösung von 13,77 g Ethylenglycoldiglycidylether in 100 g dest. Wasser vermischt. Anschließend wird die Mischung in einem Wasserbad für 2 Stunden auf 75°C erwärmt. Ein Teil des erhaltenen Gels wird direkt für weitere Versuche verwendet, der Rest wird bei 85°C und Vakuum über Nacht getrocknet. Das erhaltene Produkt wird gemahlen und die Fraktion mit einer Teilchengröße zwischen 100 µm und 850 µm abgesiebt.

Gel, keine Nachbehandlung

c) Herstellung der Pulvermischung

Jeweils 10 g der gesiebten, nach a) und b) erhaltenen Pulverprodukte wurden homogen vermischt.

Beispiel 2 Gel-Gel-Mischung

Herstellung einer Gel-Gel-Mischung

86,40 g ungetrocknetes, nach Beispiel 1a) hergestelltes Polyacrylsäuregel und 157,30 g ungetrocknetes nach Beispiel 1b) hergestelltes Polyvinylamingels werden dadurch innig miteinander gemischt, dass sie 3mal gemeinsam durch einen handelsüblichen Fleischwolf gedreht werden. Die erhaltene Gelmischung wird über Nacht bei 85°C im Vakuum getrocknet. Nach dem Mahlen wird die Fraktion mit einer Teilchengröße zwischen 100 µm und 850 µm abgesiebt.

Beispiel 3 Gel-Gel-Mischung

64,8 g ungetrocknetes, nach Beispiel 1a) hergestelltes Polyacrylsäuregel und 183,5 g ungetrocknetes nach Beispiel 1b) hergestelltes Polyvinylamingel werden dadurch innig miteinander gemischt, dass sie 3mal gemeinsam durch einen handelsüblichen Fleischwolf gedreht werden. Die erhaltene Gelmischung wird über Nacht bei 85°C

BNSDOCID: <WO 0063295A1 I >

im Vakuum getrocknet. Nach dem Mahlen wird die Fraktion mit einer Teilchengröße zwischen 100 µm und 850 µm abgesiebt.

Beispiel 4 Gel-Gel-Mischung

100 g einer 12,5 gew.-%igen, wässrigen Polyvinylaminlösung (K-Wert 85) und eine Lösung von 0,63 g Ethylenglycoldiglycidylether in 4,38 g dest. Wasser werden bei Raumtemperatur homogen gemischt. Anschließend werden 12,5 g der nach Beispiel 1a) hergestellten pulverförmigen, vernetzten Polyacrylsäure durch starkes Rühren ebenfalls homogen untergemischt. Die Reaktionsmischung wird für 2 Stunden im Wasserbad auf 75°C erwärmt. Das erhaltene Gel wird zerkleinert, bei 85°C und Vakuum über Nacht getrocknet, gemahlen und die Fraktion mit einer Partikelgröße zwischen 100 µm und 850 µm abgesiebt.

Beispiel 5 Gel, feine Nachbehandlung

a) 100 g einer 13,6 gew.-%igen, wässrigen Polyvinylaminlösung (K-Wert 85) und eine Lösung von 0,41 g N,N'-Methylenbisacrylamid in 9,93 g dest. Wasser werden bei Raumtemperatur homogen gemischt. Die Reaktionsmischung wird für 2 Stunden im Wasserbad auf 75°C erwärmt. Das erhaltene Gel wird zerkleinert, bei 85°C und Vakuum über Nacht getrocknet, gemahlen und die Fraktion mit einer Partikelgröße zwischen 100 µm und 850 µm abgesiebt.

b) Jeweils 10 g der gesiebten Pulverprodukte aus den Beispielen 1a) und 5a) wurden homogen vermischt.

Beispiel 6 Gel, feine Nachbehandlung

a) 100 g einer 37,4 gew.-%igen, wässrigen Polyethyleniminlösung (MG ca. 500000) wird bei Raumtemperatur homogen mit 2,99 g Ethylenglycoldiglycidylether vermischt. Anschließend wird die Mischung in einem Wasserbad für 2 Stunden auf 75°C erwärmt. Ein Teil des erhaltenen Gels wird direkt für weitere Versuche verwendet, der Rest wird bei 85°C und Vakuum über Nacht getrocknet. Das erhaltene Produkt wird unter Zusatz von Trokkeneis gemahlen und die Fraktion mit einer Teilchengröße zwischen 100 µm und 850 µm abgesiebt.

b) Jeweils 10 g der gesiebten Pulverprodukte aus den Beispielen 1a) und 6a) wurden homogen vermischt.

EPODOC: <WO 0063295A1 | >

Die vorteilhaften anwendungstechnischen Eigenschaften der erfindungsgemäßen Polymermischungen der Beispiele 1 - 6 sind in Tabelle 0 zusammengestellt.

Tabelle 0:

Beispiel	CRC [g/g]	AUL 0.7 psi [g/g]	PUP (0.0014 psi, 4h) [g/g]	PUP (0.7 psi, 4h) [g/g]	PUP (1.4 psi, 4h) [g/g]	Diffusing Absorbency under pressure (4h) [g/g]
1c	22	28	56	45	37	36
2	20	30	59	47	40	48
3	23	33	61	52	42	52
4	25	33	62	55	43	52
5b	24	25	55	44	32	34
6b	17	22	45	35	28	32

Beispiel	SFC [10^{-7}cm^3/gsec]	SFC-Index	PAI-Index NaCl (4h)	Wicking Performance Distance (1h) [cm]	Wicking Performance Capacity (1h) [g/g]
1c	430	-	-	-	-
2	680	295675	165	14.8	13.9
3	820	284370	174	15.5	14.8
4	930	202640	182	15.8	14.2
5b	650	276895	153		
6b	290	-	-		

Beispiel 7

a) In einem durch geschäumtes Kunststoffmaterial gut isolierten Polyethylengefäß mit einem Fassungsvermögen von 10 l werden 3450 g entionisiertes Wasser und 1400 g Acrylsäure vorgelegt. Zu dieser Lösung fügt man 14 g Allylmethacrylat unter Rühren hinzu und inertisiert die Lösung durch Durchleiten von Stickstoff. Bei einer Temperatur von ca. 10°C werden die Initiatoren, bestehend aus 0,57 g 2,2'-Azobisamidino-propandihydrochlorid, gelöst in 50 g entionisiertem Wasser, 69 mg Wasserstoffperoxid, gelöst in 50 g entionisiertem Wasser sowie 27 mg Ascorbinsäure, gelöst in 50 g entionisiertem Wasser, nacheinander zugegeben und verrührt. Die Reaktionslösung wird daraufhin ohne Rühren stehengelassen, wobei durch einsetzende Polymerisation, in dessen Verlauf die Temperatur bis auf ca. 92°C ansteigt, ein festes Gel entsteht. Gel, keine Nachbehandlung

b) 1000 g einer 6 gew.-%igen wäßrigen Polyvinylamin-Lösung (K-Wert 137) und eine Lösung von 4,8 g Methylenbisacrylamid in 240 ml entionisiertem Wasser werden bei Raumtemperatur homogen gemischt. Die Reaktionsmischung wird anschließend ohne Rührung für 6 h bei 80°C gehalten, wobei ein festes Gel erhalten wird. Gel, keine Nachbehandlung

c) Die beiden Gele werden jeweils mechanisch zerkleinert und die zerkleinerten Gele werden im Verhältnis 1:1, bezogen auf den Feststoffanteil der Gele, durch mehrmaliges gemeinsames Wolfen miteinander vermischt. Das gemischte Gel wird im Vakuumtrockenschrank bei 80 - 100°C getrocknet, gemahlen und bei 106 - 850 µm abgesiebt.

Das Produkt weist folgende Eigenschaften auf:

PUP 0.014 psi	=	55,2 g/g nach 240 min
PUP 0.7 psi	=	51,4 g/g nach 240 min
PUP 1.4 psi	=	41,7 g/g nach 240 min
CRC	=	20,7 g/g
SFC	=	1055 x 10^{7} cm^3s/g

SFC-Index

SFC (0.3 psi)	=	1055 x 10^{-7} cm^3 s/g
SFC (0.6 psi)	=	315 x 10^{-7} cm^3 s/g
SFC (0.9 psi)	=	47 x 10^{-7} cm^3 s/g
SFC Index	=	378745

BNSDOCID: <WO 0063295A1 I >

PAI (NaCl)

	AUL 0.01 psi	=	43,8 g/g nach 240 min
	AUL 0.29 psi	=	41,6 g/g nach 240 min
	AUL 0.57 psi	=	37,9 g/g nach 240 min
	AUL 0.90 psi	=	34,9 g/g nach 240 min
	PAI	=	158,2
	AUL 0.01 psi	=	50,3 g/g nach 16 h
	AUL 0.29 psi	=	47,8 g/g nach 16 h
	AUL 0.57 psi	=	44,2 g/g nach 16 h
	AUL 0.90 psi	=	40,7 g/g nach 16 h
	PAI	=	183,0

PAI (Jayco)

	AUL 0.01 psi	=	63,6 g/g nach 240 min
	AUL 0.29 psi	=	58,1 g/g nach 240 min
	AUL 0.57 psi	=	55,3 g/g nach 240 min
	AUL 0.90 psi	=	52,9 g/g nach 240 min
	PAI	=	229,9
	AUL 0.01 psi	=	70,4 g/g nach 16 h
	AUL 0.29 psi	=	64,8 g/g nach 16 h
	AUL 0.57 psi	=	61,9 g/g nach 16 h
	AUL 0.90 psi	=	58,3 g/g nach 16 h
	PAI	=	255,4

Diffusing Absorbency Under Pressure = 51,6 g/g

Wicking Performance: Wicking Distance = 11 cm
Wicking Capacity = 13,1 g

Acquisition Time/Rewet unter Druck:
Acquisition Time 1 = 38 s
Acquisition Time 2 = 32 s
Acquisition Time 3 = 13 s
Rewet 1 < 0,1 g
Rewet 2 < 0,1 g
Rewet 3 < 1,4 g
RAC-Faktor = 101
DATGLAP = 86,2 g/g

BNSDOCID: <WO 0063295A1 I >

Herstellung von oberflächennachvernetztem Polymer I

Grundpolymergel A

In einem 40 l-Plastikeimer werden 8,0 kg reine Acrylsäure mit 24 kg Wasser verdünnt. Zu dieser Lösung fügt man 37 g (0,457 Gew.-%, bezogen auf Acrylsäure) Pentaerythritoltriallylether unter Rühren hinzu, und inertisiert den verschlossenen Eimer durch Durchleiten von Stickstoff. Die Polymerisation wird dann durch Zugabe von 4 g 2,2'-Azobis-Amidinopropan-Dihydrochlorid, gelöst in 100 ml Wasser, 460 mg Wasserstoffperoxid und 170 mg Ascorbinsäure, ebenfalls jeweils gelöst in 100 ml Wasser, gestartet. Ca. 3 Stunden nach Beendigung der Reaktion wird das Gel mechanisch zerkleinert.

Polymer A0

Das Grundpolymergel A wird bei 50°C unter Vakuum im Trockenschrank getrocknet, in einer Kaffeemühle gemahlen, und schließlich bei 100-800 µm abgesiebt.

Polymer A1

Das Polymergel A0 wird in einem Waring-Labormischer mit Vernetzer-Lösung folgender Zusammensetzung besprüht: 2,5 Gew.-% 1,2-Propandiol, 2,5 Gew.-% Wasser, 0,2 Gew.-% Ethylenglykoldiglycidylether, bezogen auf eingesetztes Polymer. Anschließend wird das feuchte Produkt bei 120°C für 120 Minuten im Umlufttrockenschrank getempert. Das getrocknete Produkt wird bei 850 µm abgesiebt, um Klumpen zu entfernen.

Polymer A2

Das Grundpolymergel A wird mit soviel Natronlauge versetzt, bis ein Neutralisationsgrad von 10 Mol-%, bezogen auf die eingesetzte Acrylsäure, erreicht wird. Das teilneutralisierte Gel wird dann analog zur Herstellung von A1 getrocknet, gemahlen, gesiebt und nachvernetzt.

Polymer A3

Das Grundpolymergel A wird mit soviel Natronlauge versetzt bis ein Neutralisationsgrad von 20 Mol-%, bezogen auf die eingesetzte Acrylsäure, erreicht wird. Das teilneutralisierte Gel wird dann analog zur Herstellung von Polymer A1 getrocknet, gemahlen, gesiebt und nachvernetzt.

Polymer A4

Das Grundpolymergel A wird mit soviel Natronlauge versetzt bis ein Neutralisationsgrad von 30 Mol-%, bezogen auf die eingesetzte Acrylsäure, erreicht wird. Das teilneutralisierte Gel wird dann

analog zur Herstellung von Polymer A1 getrocknet, gemahlen, gesiebt und nachvernetzt.

Polymer A5

Das Grundpolymergel A wird mit soviel Natronlauge versetzt bis ein Neutralisationsgrad von 40 Mol-%, bezogen auf die eingesetzte Acrylsäure, erreicht wird. Das teilneutralisierte Gel wird dann analog zur Herstellung von Polymer A1 getrocknet, gemahlen, gesiebt und nachvernetzt.

Polymer A6

Das Grundpolymergel A wird mit soviel Natronlauge versetzt bis ein Neutralisationsgrad von 40 Mol-%, bezogen auf die eingesetzte Acrylsäure, erreicht wird. Das teilneutralisierte Gel wird dann auf einem Walzentrockner getrocknet, in einer Stiftmühle gemahlen und bei 100-800 µm abgesiebt. Die Nachvernetzung erfolgt in einem Lödige-Mischer, wobei auf 1 kg Polymerpulver über eine Zweistoffdüse eine Vernetzer-Lösung folgender Zusammensetzung gesprüht wird: 4 Gew.-% Methanol, 6 Gew.-% Wasser, 0,2 Gew.-% 2-Oxazolidinon, bezogen auf eingesetztes Polymerpulver. Anschließend wird das feuchte Produkt bei 180°C für 90 Minuten im Umlufttrockenschrank getempert. Das getrocknete Produkt wird bei 850 µm abgesiebt, um Klumpen zu entfernen.

Polymer A7

Das Grundpolymergel A wird analog zu Polymer A6 neutralisiert, getrocknet und gemahlen. Anschließend wird das Pulver in einem Waring-Labormischer mit Vernetzer-Lösung besprüht. Die Lösung ist dabei so zusammengesetzt, daß folgende Dosierung bezogen auf eingesetztes Grundpolymer erreicht wird: 0,30 Gew.-% 2-Oxo-tetrahydro-1,3-oxazin, 3 Gew.-% 1,2-Propandiol, 7 Gew.-% Wasser, und 0,2 Gew.-% Borsäure. Das feuchte Polymer wird dann bei 175°C für 60 min. getrocknet.

Polymer A8

In einem 5 l Polymerisationskolben werden 1040 g reine Acrylsäure mit 2827 g vollentsalztem Wasser verdünnt. Zu dieser Lösung fügt man 5,2 g Allylmethacrylat unter Rühren hinzu, und inertisiert den verschlossenen Kolben durch Durchleiten von Stickstoff. Die Polymerisation wird dann durch Zugabe von 0,52 g 2,2'-Azobisamidinopropan-Dihydrochlorid, gelöst in 25 ml vollentsalztem Wasser, 165 mg Wasserstoffperoxid 35 Gew.-%, gelöst in 12 g vollentsalztem Wasser und 20,8 mg Ascorbinsäure, gelöst in 15 ml vollentsalztem Wasser gestartet. Ca. 3 Stunden nach Beendigung der Reaktion wird das Gel mechanisch zerkleinert und bei 50°C unter

Vakuum im Trockenschrank getrocknet, in einer Kaffeemühle gemahlen, und schließlich bei 150 - 800 µm abgesiebt.

Das so erhaltene Polymer wird in einem Waring-Labormischer mit Vernetzer-Lösung folgender Zusammensetzung besprüht: 2,5 Gew.-% 1,2-Propandiol, 2,5 Gew.-% Wasser, 0,2 Gew.-% Ethylenglykoldiglycidylether, bezogen auf eingesetztes Polymer. Anschließend wird das feuchte Produkt bei 120°C für 120 Minuten im Umlufttrockenschrank getempert. Das getrocknete Produkt wird bei 850 µm abgesiebt, um Klumpen zu entfernen.

Herstellung von oberflächennachvernetztem Polymer II

Polymer B1

In 2123 g 5,5 Gew.-%ige salzfreie Polyvinylamin-Lösung (K-Wert 137) wurde 4,1 g Ethylenglykoldiglycidylether bei Raumtemperatur homogen eingerührt, die Lösung über Nacht bei 60°C getempert. Das entstandene Gel wurde mechanisch zerkleinert, bei 80°C im Vakuum getrocknet, gemahlen und bei 150-800 µm gesiebt. Dieses Polymer wird in einem Waring-Labormischer mit Vernetzer-Lösung besprüht. Die Lösung ist dabei so zusammengesetzt, daß folgende Dosierung bezogen auf eingesetztes Grundpolymer erreicht wird: 0,20 Gew-% Ethylenglykoldiglycidylether, 2,5 Gew.-% 1,2-Propandiol und 2,5 Gew.-% Wasser. Das feuchte Polymer wird dann bei 120°C für 60 min. getrocknet.

Grundpolymer B

621 g eines handelsüblichen Polyethylenimins (POLYMIN® P, Viskosität nach Brookfield bei 20°C, ca. 22000 m Pas) wird mit 279 g dest. Wasser zu einer homogenen Lösung verrührt. Bei Raumtemperatur werden 6,0 g Ethylenglykoldiglycidylether, gelöst in 100 g dest. Wasser, eingerührt und homogenisiert. Die Mischung wird anschließend für 6 Stunden bei 80°C in abgedeckter Form getempert. Das entstandene Gel wird anschließend mechanisch zerkleinert, bei 80°C im Vakuum getrocknet, gemahlen und bei 150-850 µm abgesiebt.

Polymer B2

Das Grundpolymer B wird in einem Waring-Labormischer mit Vernetzer-Lösung folgender Zusammensetzung besprüht: 2,5 Gew.-% 1,2-Propandiol, 2,5 Gew.-% Wasser, 0,2 Gew.-% Ethylenglykoldiglycidylether, bezogen auf eingesetztes Polymer. Anschließend wird das feuchte Produkt bei 120°C für 120 Minuten im Vakuumtrockenschrank getempert. Das getrocknete Produkt wird bei 850 µm abgesiebt, um Klumpen zu entfernen.

Polymer B3

Das Grundpolymer B wird in einem Waring-Labormischer mit Vernetzer-Lösung besprüht. Die Lösung ist dabei so zusammengesetzt, daß folgende Dosierung bezogen auf eingesetztes Grundpolymer erreicht wird: 0,20 Gew.-% Glutardialdehyd, 3,0 Gew.-% 1,2-Propandiol und 2,0 Gew.-% Wasser. Das feuchte Polymer wird dann bei 120°C für 60 min. getrocknet und bei 850 µm abgesiebt.

Polymer B4

Das Grundpolymer B wird in einem Waring-Labormischer mit Vernetzer-Lösung besprüht. Die Lösung ist dabei so zusammengesetzt, daß folgende Dosierung bezogen auf eingesetztes Grundpolymer erreicht wird: 0,5 Gew.-% Polyamidoaminharz (Resamin® VHW 3608 der Hoechst AG), 2 Gew.-% 1,2-Propandiol und 3 Gew.-% Wasser. Das feuchte Polymer wird dann bei 120°C für 60 min. getrocknet und bei 850 µm abgesiebt.

Polymer B5

Das Grundpolymer B wird in einem Waring-Labormischer mit Vernetzer-Lösung besprüht. Die Lösung ist dabei so zusammengesetzt, daß folgende Dosierung bezogen auf eingesetztes Grundpolymer erreicht wird: 0,2 Gew.-% 2-Oxazolidinon, 3,0 Gew.-% 1,2-Propandiol und 2,0 Gew.-% Wasser. Das feuchte Polymer wird dann bei 180°C für 60 min. getrocknet und bei 850 µm abgesiebt.

Die gemäß obigen Beispielen hergestellten Polymere wurden einzeln getestet, die Ergebnisse sind in nachfolgender Tabelle 1 zusammengefaßt:

Tabelle 1:

Beispiel	CRC	AUL 0.70 psi	PUP 0.70 psi	
	30 Min	SAM-AUL-04-G	1 h	4 h
	g/g	g/g	g/g	g/g
Polymer A1	6,0	6,3	6,9	8,2
Polymer A2	9,3	9,1	7,1	8,3
Polymer A3	16,6	15,6	12,3	13,8
Polymer A4	23,9	19,6	19,8	21,1
Polymer A5	27,0	23,6	23,4	24,6
Polymer A6	25,4	24,8	25,6	26,8
Polymer A7	27,1	23,1	23,3	24,9
Polymer A8	5,1	6,6	7,8	8,5
Polymer B1	9,3	14,2	13,7	14,5
Polymer B2	4,5	6,3	7,9	8,8

BNSDOCID: <WO 0063295A1 | >

Beispiel	CRC	AUL 0.70 psi	PUP 0.70 psi	
Polymer B3	2,2	6,9	7,7	8,5
Polymer B4	2,4	7,2	3,9	7,7
Polymer B5	1,6	6,4	3,1	8,6

Beispiele 8.1 bis 8.16

Aus oberflächennachvernetzten Polymeren A und B wurden homogene Mischungen erzeugt. Die jeweils eingesetzten Polymere, ihre Mischungsverhältnisse und die anwendungstechnischen Meßergebnisse der Mischungen sind Tabelle 2 zu entnehmen.

Oberflächennachvernetzung von Mischungen aus Grundpolymerpulvern der Polymere I und II:

Beispiel 9.1 - 9.3

Polymerpulver hergestellt gemäß den Beispielen A0 bis A8 jedoch ohne Oberflächennachvernetzung wurden mit Polymerpulver hergestellt gemäß den Beispielen B und B1 (ohne dort beschriebene Oberflächennachvernetzung) homogen gemischt und in einem Waring-Labormischer mit Vernetzerlösung (2,5 Gew.-% 1,2-Propandiol, 0,2 Gew.-% Ethylengylkoldiglycidylether und 2,5 Gew.-% Wasser) besprüht und dann bei 120°C für 60 Minuten getrocknet. Eingesetzte Polymertypen, Mischungsverhältnisse und Testergebnisse sind in nachfolgender Tabelle 3 zusammengefaßt.

Tabelle 2:
Performancedaten der Pulvermischungen aus je bereits nachvernetzten Polymeren I und II

Beispiel	A	A Gew.-%	B	B Gew.-%	CRC g/g	SFC $*10^{-7}cm^3$.s/g	SFC-Index	PAI-Index NaCl 4 h	PAI-Index Jayco 4 h	PUP 0.014 psi 4 h g/g	PUP 0.7 psi 4 h g/g	PUP 1.4 psi 4 h g/g
8.1	A1	50	B1	50	14,3	160	15420	110	165	41	35	29
8.2	A2	50	B1	50	15,9	150	13970	123	172	45	41	32
8.3	A3	50	B1	50	17,8	112	11230	128	195	49	42	33
8.4	A4	50	B1	50	20,5	132	12500	139	215	47	39	28
8.5	A5	50	B1	50	22,6	128	11780	155	248	58	47	39
8.6	A6	50	B1	50	18,6	175	16750	134	200	48	43	35
8.7	A7	50	B1	50	19,7	192	18530	142	224	49	45	31
8.8	A8	50	B1	50	12,9	181	14960	108	159	60	50	38
8.9	A8	40	B1	60	15,6	271	39860	116	176	62	49	33
8.10	A8	30	B1	70	15	229	36580	119	182	55	44	27
8.11	A8	60	B1	40	13	170	22540	105	157	52	40	28
8.12	A8	70	B1	30	11,7	119	12740	109	155	48	37	26
8.13	A1	50	B2	50	20,7	560	127630	147	238	60	55	37
8.14	A1	50	B3	50	22,6	480	111590	185	255	63	57	42
8.15	A1	50	B4	50	18,3	610	167850	158	198	68	52	40
8.16	A1	50	B5	50	19,1	640	185780	163	218	59	53	39

Beispiel	Diffusing Absorbency Under Pressure g/g (4 h)	RAC-Factor	DAT-GLAP 0.7 psi g/g	Pad Test Acquisition Time 1 Sec	Pad Test Acquisition Time 2 Sec	Pad Test Acquisition Time 3 Sec	Pad Test Rewet 1 g	Pad Test Rewet 2 g	Pad Test Rewet 3 g	Wicking Performance 1 h Distance/Capacity	
8.1	32	91	66	32	26	14	< 0,1	0,2	2,2	6,5	6,9
8.2	38	87	72	36	21	13	< 0,1	0,4	2,8	7,2	8,5
8.3	40	102	84	29	19	14	< 0,1	0,3	3,2	8,3	11,7
8.4	36	93	78	27	18	11	< 0,1	0,8	1,8	9,4	10,7
8.5	45	123	102	38	22	18	< 0,1	1,2	4,0	8,4	11,2
8.6	42	107	96	23	17	14	< 0,1	0,4	2,4	11,6	14,8
8.7	41	107	99	30	24	20	< 0,1	0,2	3,1	13,0	18,0
8.8	37	106	97	26	13	8	< 0,1	1,6	7,9	9,7	15,5
8.9	38	97	92	29	15	9	< 0,1	0,1	0,8	7,6	10,0
8.10	36	161	102	27	16	10	< 0,1	0,1	1,5	14,5	15,3
8.11	38	92	81	28	19	12	< 0,1	0,4	1,8	16,2	14,2
8.12	33	80	51	30	20	15	< 0,1	0,7	5,2	10,5	13,0
8.13	45	112	94	25	13	8	< 0,1	0,1	1,8	15,0	16,2
8.14	53	97	72	32	24	10	< 0,1	0,2	1,9	16,4	15,4
8.15	49	114	93	34	22	14	< 0,1	0,1	1,4	17,2	14,3
8.16	51	121	87	38	23	13	< 0,1	0,3	1,2	14,9	15,2

BNSDOCID: <WO 00063295A1 | >

Tabelle 3:
Oberflächennachvernetzung von Mischungen aus Grundpolymerpulvern der Polymere I und II

Beispiel	A	Gew.-%	B	Gew.-%	CRC g/g	SFC $*10^{-7}cm^3$.s/g	SFC-Index	PAI-Index NaCl Nach 4 h	PAI-Index Jayco Nach 4 h	PUP 0.0014 psi 4 h g/g	PUP 0.7 psi 4 h g/g
9.1	A2*	50	B1*	50	23,7	1280	367430	165	245	53	48
9.2	A8*	50	B1*	50	16,9	1150	325490	143	261	56	47
9.3	A8*	50	B *	50	19,8	980	293670	187	253	61	52

* ohne Oberflächennachvernetzung

Beispiel	PUP 1.4 psi 4 h g/g	Diffusing Absorbency Under Pressure g/g	Pad Test Acquisition Time 1 sec	Pad Test Acquisition Time 2 sec	Pad Test Acquisition Time 3 sec	Pad Test Rewet 1 g	Pad Test Rewet 2 g	Pad Test Rewet 3 g	Wicking Performance 1 h Distance/Capacity	
9.1	41	45	24	19	11	< 0,1	0,4	3,0	13,4	15,0
9.2	38	46	23	16	9	< 0,1	0,3	2,1	15,6	14,2
9.3	39	50	32	20	12	< 0,1	0,5	1,7	14,9	16,2

Beispiel 10

100 g eines Pfropfcopolymers auf Basis Polyethylenglykol mit mittlerer Molmasse 9000 (70 g) und N-Vinylformamid (30 g) mit einem K-Wert von 42 wurde mit 900 g entsalztem Wasser verdünnt, mit 20 g einer 40 gew.-%igen Natriumbisulfitlösung und 67 g einer 25 gew.-%igen wässrigen Natronlauge bei 80°C gerührt. Im Verlauf einer Zeit von 24 h wurden weitere 20,1 g 25 gew.-%ige NaOH-Lösung zugegeben. Der Hydrolysegrad war 81,4 % der Theorie bestimmt bei pH 3,5 mit Polyelektrolyttitration. Diese Polymerlösung wurde mittels Ultrafiltration an einer Membran (Ausschlußgrenze 3000 D) entsalzt.

200 g einer so entsalzten Polymerlösung (nicht flüchtiger Anteil 5 %) wurden mit 0,2 g Acrylsäure gemischt und bei 175°C in einer mit Teflon beschichteten Wanne während 10 Minuten im Vakuumtrockenschrank vernetzt. Das so erhaltene Polymer war trocken und konnte leicht gemahlen werden. Eine 1 : 1 Pulvermischung dieses Polymers und einer vernetzten Polyacrylsäure (Grundpolymer A0) wurde auf ihre anwendungstechnischen Eigenschaften hin untersucht.

Aufnahmekapazität (30 min) [g/g]:32,7

Aufnahmekapazität (4 h) [g/g]:46,3

CRC (30 min) [g/g]:19.2

AAP (0.7 psi) [g/g]:17.0

Beispiel 11

50 g eines hochmolekularen Polyethylenimins (mittlere Molmasse 500 000) mit einem Feststoffgehalt von 49,5 Gew.-% wurden mit 100 Teilen eines Copolymers aus Acrylamid (98 g) und Hydroxyiethylacrylat (2 g) K-Wert 72,1 und einem Feststoffgehalt von 14,8 Gew.-% versetzt und in einem Laborkneter der Fa. Jahnke & Kunkel während 1 Stunde geknetet. Das Gel wurde 24 h bei 70°C im Vakuum getrocknet und anschließend gemahlen.

Eine 1:1 Pulvermischung dieses Polymers und einer vernetzten Polyacrylsäure (nach Beispiel 1a) wurde auf ihre absorbierenden Eigenschaften untersucht.

Aufnahmekapazität (30 min) [g/g]:26,5

BNSDOCID: <WO 0063295A1 I >

CRC (30 min) [g/g]:10,4

AAP (0.3 psi) [g/g]:17,6

Beispiel 12

600 g eines vollentsalzten Polyvinylamin-Homopolymers mit einem K-Wert von 91, einem Hydrolysegrad von 90,1% und einem Feststoffgehalt von 4 Gew.-% wurde in einem Laborkneter mit 1 g Acrylsäure versetzt und bei einer Temperatur von 100°C vernetzt. In dieser Zeit wurden weitere 600 g des Polyvinylamins zugegeben und insgesamt 490 g Wasser abdestilliert. Nach einer Zeitdauer von 5 h war das Polymer in Wasser unlöslich. Das Gel wurde dann bei 75°C im Vakuum während 24 h getrocknet und anschließend gemahlen. Eine 1:1 Pulvermischung dieses Polymers und einer vernetzten Polyacrylsäure (Grundpolymer A0) wurde geprüft.

Aufnahmekapazität (30 min) [g/g]:30,3

CRC (30 min) [g/g]:15,1

CRC (4 h) [g/g]:23,3

Aufnahmekapazität (4h) [g/g]:42,0

AAP (0.7 psi) [g/g]:16,2

PUP (0.7 psi Jayco) [g/g]:15,3

PUP (0.7 psi Jayco, 4 h) [g/g]:22,3

Beispiel 13

500 g eines vollentsalzten Polyvinylamin-Homopolymers mit einem K-Wert von 85, einem Hydrolysegrad von 92,1% und einem Feststoffgehalt von 6,7 Gew.-% wurde in einem Laborkneter mit 1 g Methylacrylat versetzt und bei einer Temperatur von 100°C vernetzt. In dieser Zeit wurden weitere 500 g des Polyvinylamins zugegeben und insgesamt 360 g Wasser abdestilliert. Nach einer Zeitdauer von 5 h war das Polymer in Wasser unlöslich. Das Gel wurde dann bei 75°C im Vakuum während 24 h getrocknet und anschließend gemahlen. Eine 1:1 Pulvermischung dieses Polymers und einer vernetzten Polyacrylsäure (Grundpolymer A0) wurde als Superabsorber geprüft.

Aufnahmekapazität (30 min) [g/g]:28,7

BNSDOCID: <WO 0063295A1 >

CRC (30 min) [g/g]:17,9

AAP (0.3 psi)[g/g]:15,3

Beispiel 14

200 g einer vollentsalzten Polyvinylamin-Homopolymerlösung (nicht flüchtiger Anteil 5%) wurden mit 0,4 g Harnstoff gemischt und bei 175°C in einer Teflonbeschichteten Wanne während 10 Minuten im Vakuumtrockenschrank vernetzt. Das so erhaltene Polymer war nach einem weiteren Trocknungsschritt bei 185°C spröde und trocken und konnte leicht gemahlen werden.

Eine 1:1 Pulvermischung dieses Polymers und einer vernetzten Polyacrylsäure des Beispiels 1a) wurde geprüft.

Aufnahmekapazität (30 min)[g/g]:24,9

CRC (30 min) [g/g]:10,1

Aufnahmekapazität (4h)[g/g]:41,9

CRC (4 h) [g/g]:16,5

AAP (0.7 psi 1h)[g/g]:15,6

Beispiel 15

200 g einer vollentsalzten Polyvinylamin-Homopolymerlösung (nicht flüchtiger Anteil 5%) wurden mit 0,4 g Propylencarbonat gemischt und bei 175°C in einer Teflonbeschichteten Wanne während 10 Minuten im Vakuumtrockenschrank vernetzt. Das so erhaltene Polymer war nach einem weiteren Trocknungsschritt bei 185°C spröde und trocken und konnte leicht gemahlen werden.

Eine 1:1 Pulvermischung dieses Polymers und einer vernetzten Polyacrylsäure des Beispiels 1a) wurde als Superabsorber geprüft.

Aufnahmekapazität (30 min)[g/g]:25,0
CRC (30 min) [g/g]:10,6
Aufnahmekapazität (4h)[g/g]:40,6
CRC (4 h) [g/g]:16,8
AAP (0.7 psi 1h)[g/g]:16,4

BNSDOCID: <WO 0063295A1 I >

Beispiel 16

668,9 g eines entsalzten Polyvinylamins mit KW 137 (nicht flüchtiger Anteil 2,8 %) werden in einer mit Teflon beschichteten Pfanne 2 Stunden in einem Vakuumtrockenschrank bei 185°C mit sich selbst vernetzt. Das entstandene Produkt läßt sich wie eine Folie abziehen. Man erhält so ca. 20 g festes Polymer, welches in einer Analysenmühle gemahlen wurde.

Eine 1:1 Pulvermischung dieses Polymers und einer vernetzten Polyacrylsäure (nach Beispiel 1a) wurde auf ihre absorbierenden Eigenschaften untersucht.

Aufnahmekapazität (30 min) [g/g]:48,5
Aufnahmekapazität (4 h) [g/g]: 64,3
CRC (30 min) [g/g]:25,4
AAP (0.7 psi 1h) [g/g]:16,8

Beispiel 17

337,3 g eines entsalzten Polyvinylamins mit KW 137 (nicht flüchtiger Anteil 2,5 %) werden mit 33,37 g eines 25 gew.-%igen Polyacrylsäuregel nach Beispiel 1a (Festgehaltsverhältnis 1:1) bei Raumtemperatur in einem Laborkneter der Fa. Jahnke & Kunkel während 45 Minuten gemischt. Danach wird im Vakuumtrockenschrank in einer mit Teflon beschichteten Pfanne bei 180°C unter Stickstoffstrom bei 400 mbar in 1,5 Stunden vernetzt. Das Produkt wurde in einer Analysenmühle gemahlen und anschließend durch ein 500 µ-Sieb gesiebt. Die absorbierenden Eigenschaften dieses festen Polymers waren:

Aufnahmekapazität (30 min) [g/g]:35,1
Aufnahmekapazität (4 h) [g/]: 43,9
CRC (30 min) [g/g]:11,8
AAP (0.7 psi 1h) [g/g]:23,8

Beispiel 18

200 g eines entsalzten Polyvinylamins (nicht flüchtiger Anteil 2,5 %) werden (im Festgehaltverhältnis Polyvinylamin zu Superabsorber 4:6) mit 30 g 25 %igem Polyacrylsäuregel nach Beispiel 1a bei Raumtemperatur im Duplex-Kneter 1 Stunde gemischt und anschließend 1,5 Stunden in einer mit Teflon beschichteten Pfanne bei 400 mbar unter Stickstoffstrom bei 180°C vernetzt.

BNSDOCID: <WO 0063295A1 | >

Das Produkt wurde in einer Analysenmühle gemahlen und anschließend durch ein 500µ Sieb gesiebt. Die absorbierenden Eigenschaften dieses festen Polymers waren:

Aufnahmekapazität (30 min) [g/g]:30,6
Aufnahmekapazität (4 h) [g/g]:38,4
CRC (30 min) [g/g]:11,2
AAP (0,7 psi) [g/g]:21,6

BNSDOCID: <WO 0063295A1 | >

Patentansprüche

1. Hydrogel-formende Polymermischung enthaltend

a) ein hydrogel-formendes Polymer I mit Säureresten und

b) ein hydrogel-formendes Polymer II mit Amino- und/oder Iminoresten,

wobei das Verhältnis der Säurereste zu der Summe aus Amino/Iminoreste 1 : 9 bis 9 : 1 beträgt.

2. Hydrogel-formende Polymermischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das hydrogel-formende Polymer I vernetzte Polyacrylsäure ist, deren Carbonsäuregruppen von 0 bis 50 % als Alkali- und/oder Ammoniumsalz vorliegen.

3. Hydrogel-formende Polymermischung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das hydrogel-formende Polymer II vernetzt ist und ein Polyethylenimin, ein mit Ethylenimin gepfropftes Polyamidoamin und/oder mit Ethylenimin gepfropftes Polyamin ist.

4. Hydrogel-formende Polymermischung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das hydrogel-formende Polymer II ein vernetztes Polyvinylamin ist.

5. Hydrogel-formende Polymermischung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das hydrogel-formende Polymer ein Polyvinylamin mit einem Hydrolysegrad von 70-100 ist, das anschließend thermisch nachvernetzt wurde.

6. Hydrogel-formende Polymermischung nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das hydrogel-formende Polymer II durch Copolymerisation von Vinylformamid und einer oder mehrerer monoethylenisch ungesättigten Verbindungen, darauf folgender Hydrolyse und gegebenenfalls Entsalzung und anschließender Vernetzung erhalten wurde.

7. Hydrogel-formende Polymermischung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das hydrogel-formende Polymer II ein Pfropfcopolymer von Vinylformamid auf polymeren Verbindungen ist, das anschließend hydrolysiert, gegebenenfalls entsalzt und vernetzt wurde.

8. Hydrogel-formende Polymermischung nach den Ansprüchen 1, 2 und 6, dadurch gekennzeichnet, daß das hydrogel-formende Polymer II ein Copolymer aus Vinylformamid und monoethylenisch ungesättigten Mono- und/oder Polycarbonsäuren ist, das anschließend hydrolysiert, gegebenenfalls entsalzt und durch Erwärmen vernetzt wurde.

9. Hydrogel-formende Polymermischung nach den Ansprüchen 1, 2 und 6, dadurch gekennzeichnet, daß das hydrogel-formende Polymer II ein Copolymer aus Vinylformamid und monoethylenisch ungesättigten Mono- und/oder Polycarbonsäuren ist, das hydrolysiert, gegebenenfalls entsalzt, durch Erwärmen vernetzt wurde und anschließend mit einem kationischen Polymer oder Copolymer auf Basis von Polyvinylamin oder Polyethylenimin und/oder mit mindestens einem bifunktionellen Vernetzer weiter vernetzt werden.

10. Hydrogel-formende Polymermischung nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß Polymer II ein Polyethylenimin, ein mit Ethylenimin gepfropftes Polyamidoamin oder ein Polyamin ist, daß durch Umsetzung mit α,β-ungesättigten Carbonsäuren, deren Estern oder durch Strecker-Reaktion polymeranalog modifiziert wurde und anschließend thermisch vernetzt wurde.

11. Hydrogel-formende Polymermischung nach Anspruch 1 mit einem SFC-Index von $\geq$ 10 000.

12. Hydrogel-formende Polymermischung nach Anspruch 1 mit einem PAI-Index (NaCl) von $\geq$ 100 nach einer Quellzeit von 16 h.

13. Hydrogel-formende Polymermischung nach Anspruch 1 mit einem PAI-Index (Jayco) von $\geq$ 150 nach einer Quellzeit von 16 h.

14. Hydrogel-formende Polymermischung nach Anspruch 1 mit einer Diffusing Absorbency Under Pressure von $\geq$ 30 g/g.

15. Hydrogel-formende Polymermischung nach Anspruch 1 mit einer Wicking Distance $\geq$ 5 im Wicking Performance-Test und einer Wicking-Capacity von mindestens 5 g.

16. Hydrogel-formende Polymermischung nach Anspruch 1 mit einer Acquisition Time 3 von $\leq$ 25 s und einen Rewet 3 von höchstens 9 g im Acquisition Time/Rewet-Test unter Druck.

17. Hydrogel-formende Polymermischung nach Anspruch 1 mit einem RAC-Factor von mindestens 80.

18. Hydrogel-formende Polymermischung nach Anspruch 1 mit einer DATGLAP von mindestens 50 g/g.

19. Hydrogel-formende Polymermischung nach Anspruch 1, die durch Mischen von Polymergel I und Polymerpulver II oder von Polymerpulver I und Polymergel II erhalten wird.

20. Hydrogel-formende Polymermischung nach Anspruch 1, die durch Zugabe einer Mischungskomponente I oder II als Pulver in die Reaktionsmischung der anderen Komponente erhalten wird.

21. Hydrogel-formende Polymermischung nach Anspruch 1, die durch Selbstvernetzung des Polyvinylamins mit einem Hydrolysegrad von 70-100 beim Trocknen einer Mischung der Polymere I und II bei Temperaturen von 80-200°C erhalten wird.

22. Verwendung der hydrogel-formenden Polymermischung gemäß Anspruch 1 als Absorptionsmittel für Wasser und wäßrige Flüssigkeiten.

23. Verwendung der hydrogel-formenden Polymermischung gemäß Anspruch 1 in Hygieneartikeln, die zur Absorption von Körperflüssigkeiten eingesetzt werden.

BNSDOCID: <WO 0063295A1 I >

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter onal Application No
PCT/EP 00/03220

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08L101/14 C08J3/24

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08L C08J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	WO 99 34843 A (PROCTER & GAMBLE) 15 July 1999 (1999-07-15) claims 10,11 page 9, line 5 -page 12, line 11 page 30, paragraph 3 ---	1-3,10, 19,22,23
X	WO 98 24832 A (KIMBERLY CLARK CO) 11 June 1998 (1998-06-11) cited in the application claims 1,3,4,7-9,11 page 6, line 15 - line 19 page 8, line 11 -page 9, line 3 page 9, line 32 -page 10, line 18 page 12, line 4 - line 25 --- -/--	1-3,10, 22,23

[X] Further documents are listed in the continuation of box C.

[X] Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
15 August 2000	22/08/2000

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31–70) 340–3016	Hallemeesch, A

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

BNSDOCID: <WO 0063295A1 I >

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte onal Application No
PCT/EP 00/03220

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication,where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 382 610 A (HARADA NOBUYUKI ET AL) 17 January 1995 (1995-01-17) claim 1 column 3, line 53 - line 58 column 4, line 49 -column 5, line 62 column 5, line 59 -column 6, line 60 column 8, line 54 - line 58 column 11, line 54 -column 14, line 40	1-4,10, 22,23
X	US 5 883 158 A (UMADA AKIRA ET AL) 16 March 1999 (1999-03-16) claims 11,4,5,7 example 1	1-3,10, 22,23
X	US 4 137 217 A (TSUCHIDA EISHUN ET AL) 30 January 1979 (1979-01-30) column 1, line 7 - line 29 examples 20,26	1

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

BNSDOCID: <WO 0063295A1 | >

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int. Ional Application No
PCT/EP 00/03220

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9934843 A	15-07-1999	AU 1501299 A	26-07-1999
WO 9824832 A	11-06-1998	AU 5454298 A	29-06-1998
		CN 1239487 A	22-12-1999
		EP 0941274 A	15-09-1999
		HU 9904038 A	28-03-2000
US 5382610 A	17-01-1995	JP 5031362 A	09-02-1993
		EP 0493011 A	01-07-1992
		JP 5096159 A	20-04-1993
US 5883158 A	16-03-1999	JP 8053550 A	27-02-1996
		JP 2938775 B	25-08-1999
		JP 8176311 A	09-07-1996
		DE 69505398 D	19-11-1998
		DE 69505398 T	11-03-1999
		EP 0775161 A	28-05-1997
		ES 2123278 T	01-01-1999
		WO 9605234 A	22-02-1996
US 4137217 A	30-01-1979	JP 793855 C	30-10-1975
		JP 49025227 A	06-03-1974
		JP 50006570 B	15-03-1975
		CA 1015495 A	09-08-1977
		DE 2333207 A	17-01-1974
		FR 2198976 A	05-04-1974
		GB 1431839 A	14-04-1976
		IT 985806 B	20-12-1974
		SU 540575 A	25-12-1976

BNSDOCID: <WO 0063295A1 I >

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 00/03220

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08L101/14 C08J3/24

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08L C08J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,X	WO 99 34843 A (PROCTER & GAMBLE) 15. Juli 1999 (1999-07-15) Ansprüche 10,11 Seite 9, Zeile 5 -Seite 12, Zeile 11 Seite 30, Absatz 3 ---	1-3,10, 19,22,23
X	WO 98 24832 A (KIMBERLY CLARK CO) 11. Juni 1998 (1998-06-11) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1,3,4,7-9,11 Seite 6, Zeile 15 - Zeile 19 Seite 8, Zeile 11 -Seite 9, Zeile 3 Seite 9, Zeile 32 -Seite 10, Zeile 18 Seite 12, Zeile 4 - Zeile 25 --- -/--	1-3,10, 22,23

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

[X] Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
15. August 2000	22/08/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31–70) 340–3016	Hallemeesch, A

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

BNSDOCID: <WO 0063295A1 >

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 00/03220

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 382 610 A (HARADA NOBUYUKI ET AL) 17. Januar 1995 (1995-01-17) Anspruch 1 Spalte 3, Zeile 53 - Zeile 58 Spalte 4, Zeile 49 -Spalte 5, Zeile 62 Spalte 5, Zeile 59 -Spalte 6, Zeile 60 Spalte 8, Zeile 54 - Zeile 58 Spalte 11, Zeile 54 -Spalte 14, Zeile 40 ---	1-4,10, 22,23
X	US 5 883 158 A (UMADA AKIRA ET AL) 16. März 1999 (1999-03-16) Ansprüche 11,4,5,7 Beispiel 1 ---	1-3,10, 22,23
X	US 4 137 217 A (TSUCHIDA EISHUN ET AL) 30. Januar 1979 (1979-01-30) Spalte 1, Zeile 7 - Zeile 29 Beispiele 20,26 -----	1

BNSDOCID: <WO 0063295A1 | >

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internes Aktenzeichen
PCT/EP 00/03220

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9934843 A	15-07-1999	AU 1501299 A	26-07-1999
WO 9824832 A	11-06-1998	AU 5454298 A	29-06-1998
		CN 1239487 A	22-12-1999
		EP 0941274 A	15-09-1999
		HU 9904038 A	28-03-2000
US 5382610 A	17-01-1995	JP 5031362 A	09-02-1993
		EP 0493011 A	01-07-1992
		JP 5096159 A	20-04-1993
US 5883158 A	16-03-1999	JP 8053550 A	27-02-1996
		JP 2938775 B	25-08-1999
		JP 8176311 A	09-07-1996
		DE 69505398 D	19-11-1998
		DE 69505398 T	11-03-1999
		EP 0775161 A	28-05-1997
		ES 2123278 T	01-01-1999
		WO 9605234 A	22-02-1996
US 4137217 A	30-01-1979	JP 793855 C	30-10-1975
		JP 49025227 A	06-03-1974
		JP 50006570 B	15-03-1975
		CA 1015495 A	09-08-1977
		DE 2333207 A	17-01-1974
		FR 2198976 A	05-04-1974
		GB 1431839 A	14-04-1976
		IT 985806 B	20-12-1974
		SU 540575 A	25-12-1976

BNSDOCID: <WO 0063295A1 >